T H E S E

présentée

à l'Université de Paris - VI

pour obtenir le titre de Docteur d'Université

Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE

par

Michel DUPRE

Sujet de la thèse : Extension de la réaction conduisant aux noyaux pyranniques : étude de la réactivité des P-ylures α-cétoniques vis à vis des esters susceptibles de donner, dans le milieu, une fonction céténique.

soutenue le 24 JAN. 1973 devant la Commission d'examen

Mr.	P. CADIOT	Président
Melle	J. FICINI	Examinateurs
Mme	H. RIVIERE	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544710_0025

T H E S E

présentée

à l'Université de Paris - VI

pour obtenir le titre de Docteur d'Université

Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE

par

Michel DUPRE

Sujet de la thèse : Extension de la réaction conduisant aux noyaux pyranniques : étude de la réactivité des P-ylures α-cétoniques vis à vis des esters susceptibles de donner, dans le milieu, une fonction céténique.

soutenue le devant la Commission d'examen

Mr.	P. CADIOT	Président
Melle	J. FICINI	Examinateurs
Mme	H. RIVIERE	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A la mémoire de ma Grand-mère

A mes Parents

A Monsieur Angelo Anata

Ce travail, commencé au laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Paris, dirigé par Monsieur le Professeur PREVOST, auquel j'exprime mon profond respect, a été réalisé, en grande partie, au laboratoire du Groupe de Recherche N° 12 à Thiais.

Je remercie la fondation de "l'Aide à la Recherche Scientifique" et le Centre National de la Recherche Scientifique qui m'ont procuré la possibilité matérielle de réaliser le présent travail.

Mademoiselle B. TCHOUBAR, Directeur de Recherche au C.N.R.S. qui dirige et anime ce groupe, a su créer par sa conscience professionnelle et son amour de la science, un climat de réelle amitié et de réflexions propices à tout travail scientifique. Son énergie et son respect de la personne humaine ont été, bien souvent, un antidote efficace contre les périodes de découragement. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude.

Que Monsieur M. SIMALTY, Directeur de Recherche au C.N.R.S. qui m'a accueilli dans son laboratoire et qui m'a confié le sujet de cette Thèse accepte mes remerciements.

Je remercie également Madame H. STRZELECKA, Chargée de Recherche au C.N.R.S. qui a participé à certaines parties de ce travail.

Que Madame C. BROQUET, Maître-assistante à l'Université de Paris VII, veuille bien trouver ici le témoignage de ma reconnaissance et de ma sympathie pour son esprit critique et bienveillant qu'elle n'a jamais cessé de me prodiguer tout au long de la rédaction de cette Thèse.

Je remercie très sincèrement Monsieur E. DORME, Chef du service de microanalyses de l'Université de Paris VI.

Je remercie également Madame DESMOUCEAUX et Monsieur P. COLARD pour l'efficacité qu'ils ont montré dans la réalisation matérielle de ce manuscrit.

Que tous mes camarades du Groupe de Recherche N° 12 veuillent bien accepter mes remerciements et plus particulièrement ceux de mon équipe : Madame R. FUGNITTO pour sa collaboration technique ainsi que Madame I. MERLOT et Messieurs M. JACQUEMART, M.H. MEBAZAA et S. SIB.

Je remercie Monsieur le Professeur P. CADIOT qui a bien voulu accepter la responsabilité de cette thèse et la Présidence de la Commission d'Examen.

Je remercie Mademoiselle le Professeur J. FICINI ainsi que Madame H. RIVIERE, Maître de Recherche au C.N.R.S., pour l'honneur qu'elles me font de participer au Jury.

SOMMAIRE

Introduction générale ..... page 1

CHAPITRE I

I - Etude de la décomposition thermique d'esters β-cétoniques substitués en présence de P-ylures 3

II - Généralisation de la méthode - décomposition thermique, en présence de P-ylures, des esters possédant un hydrogène activé par des groupements autres que les groupements carbonyles 8

CHAPITRE II

Mécanisme réactionnel

Grandes étapes des processus réactionnels 11

I - Formation du cétène 13

II - Addition des P-ylures sur les cétènes

A) Addition sur les cétènes formés lors de la décomposition thermique des esters β-cétoniques

1° - Mécanisme faisant intervenir la structure mésomérique de la bétaine 15

2° - Mécanisme faisant intervenir la formation d'énols tautomères 18

B) Addition sur les cétènes formés lors de la décomposition thermique des esters autres que les esters β-cétoniques

1° - Esters maloniques 22

2° - Ester cyanacétique 23

3° - Ester phénylacétique ..... page 25

Mise en évidence des intermédiaires alléniques 26

Discussion des résultats 28

I - Classement des esters par vitesse de décomposition croissante 29

II - Influence des substituants sur le déroulement de la réaction :

- Compétition entre la formation des pyrones et des cétones alléniques 29

- Formation des méthylènepyrannes isomères 33

CHAPITRE III

Etude de la structure des produits pyranniques

I - Par voie chimique 37

II - Par les méthodes spectrométriques (RMN, UV, IR) 38

CHAPITRE IV

Etude des propriétés chimiques des produits pyranniques

I - Protonation 43

II - Dégradation des sels de pyrylium 44

III - Formation d'hétérocycles azotés 47

PARTIE EXPERIMENTALE 53

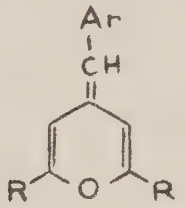
CONCLUSION 81

BIBLIOGRAPHIE 82

INTRODUCTION

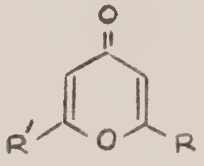
Les P-ylures 1 à caractère bétaïnique de la forme $Ø_3P{=}CH{-}COR$ 1 opposés aux diazocétones, chlorure ou anhydride d'acide phénylacétique et esters β-cétoniques ont permis la synthèse de noyaux pyranniques. Un mécanisme a été avancé (1).

Dans le cas des chlorure et anhydride d'acide phénylacétique et des diazocétones correspondantes, on isole uniquement les méthylènepyrannes 2 (2).

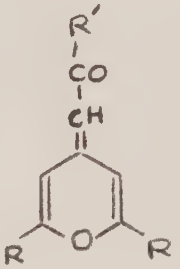


2

Avec les esters β-cétoniques 5, de la forme R'-CO-CHR"-COOEt, on aboutit souvent à des mélanges de pyrones 3 et de méthylènepyrannes 4 (3).



3



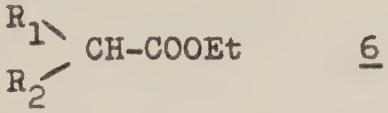
4

L'obtention de ces composés laisse supposer l'existence de plusieurs intermédiaires.

Nous avons entrepris une étude systématique du comportement des esters β-cétoniques en présence des P-ylures 1.

L'influence des substituants (R' et R" de l'ester et R du P-ylure) jouant un rôle important dans le déroulement de la réaction, nous avons été amenés à synthétiser un grand nombre de composés décrits dans le premier chapitre.

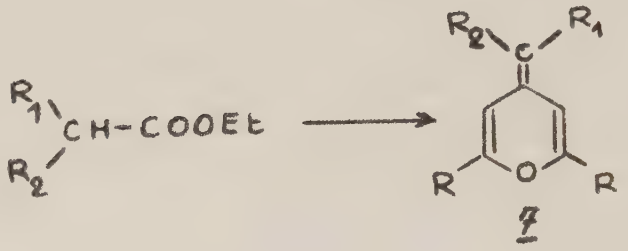
Ce premier chapitre comprend aussi la généralisation de la réaction entre les P-ylures et les esters possédant un hydrogène activé par des groupements autres que les groupements carbonyles; esters de la forme :



6

Dans ce cas, contrairement à ce qui se passe avec les esters β-cétoniques, la réaction conduit uniquement aux méthylènepyrannes 7.

R_1	R_2
COOEt	
CN	H
Ø	
COOEt	CH_3
COOEt	COOEt
Ø	Ø



7

Ces différentes synthèses ont permis de préciser le mécanisme probable de la réaction, mécanisme que nous exposerons dans le second chapitre. En outre, nous avons apporté des preuves supplémentaires au mécanisme présumé en préparant certains intermédiaires postulés (cétène, cétone allénique). Nous discutons également de l'influence des substituants sur le déroulement de la réaction.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude chimique et spectrale des différents composés obtenus.

CHAPITRE I

I - Etude de la décomposition thermique d'esters β-cétoniques substitués en présence de P-ylures.

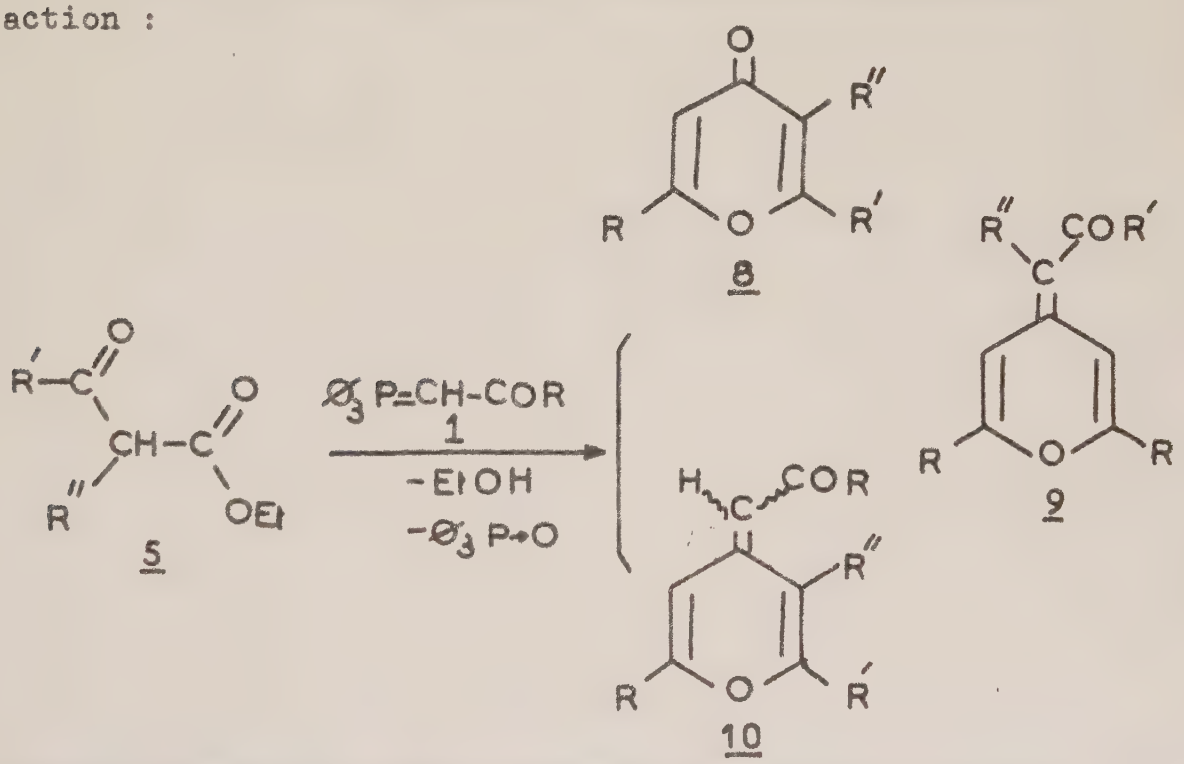
Si l'on chauffe au reflux d'un solvant aprotique (xylène, mésitylène, décaline) un ester β-cétonique substitué 5 avec un P-ylure 1, on isole suivant les cas :

- une pyrone 8 demandant l'intervention d'une mole de P-ylure

- un ou deux méthylènepyrannes 9, 10 résultant de l'action de deux moles de P-ylure

- un mélange pyrone 8 et méthylènepyrannes 9, 10

Le schéma ci-dessous traduit le résultat global de la réaction :



Dans le tableau 1 sont rassemblés les résultats obtenus à partir des esters β-cétoniques étudiés (*).

(*) Les rendements indiqués sont calculés par rapport à l'ester. Ces réactions sont accompagnées d'une résinification plus ou moins importante.

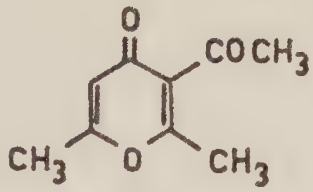
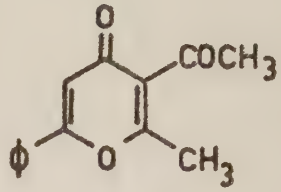
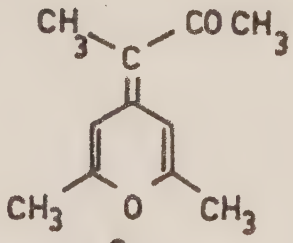
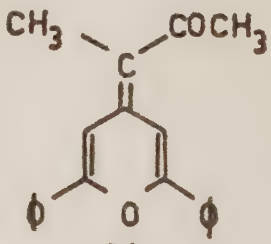
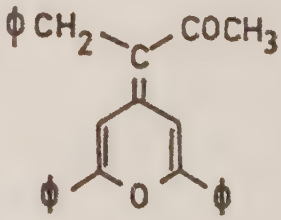
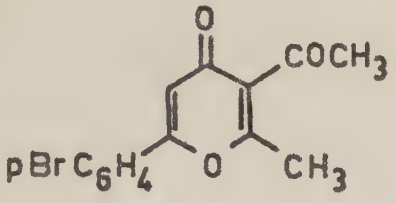
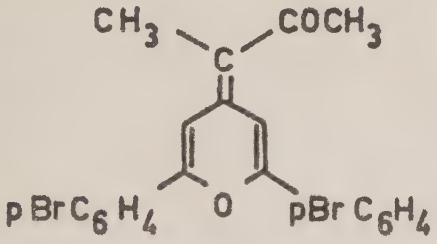
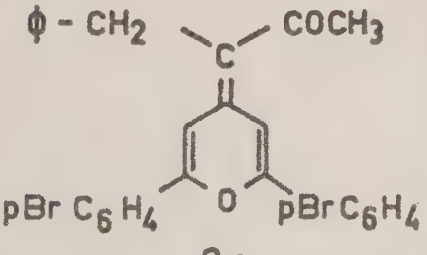
Esters β cétoniques	$\phi_3P = CH - CO - CH_3$		$\phi_3P = CH - CO - \phi$	
	solvant chauff.	PRODUITS - RENDT	solvant chauff.	PRODUITS - RENDT
CH_3-CO CH_3-CO >CH-COOEt	xylène 3 H	 8a 65 %	xylène 5 H	 8b 70%
CH_3-CO CH_3 >CH-COOEt	xylène 7 H	 9a 15 %	xylène 7H	 9b 32%
CH_3-CO $\phi-CH_2$ >CH-COOEt	—	——	xylène 8H	 9d 32 %

TABLEAU 1

$\phi P=CH-CO-pBrC_6H_4$	
solvant chauff.	PRODUITS - RENDT
xylène 6 H	 **8c** 65%
xylène 7H	 **9c** 29%
xylène 8 H	 **9e** 20%

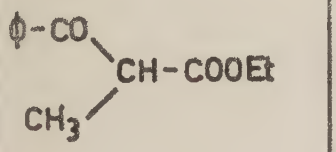
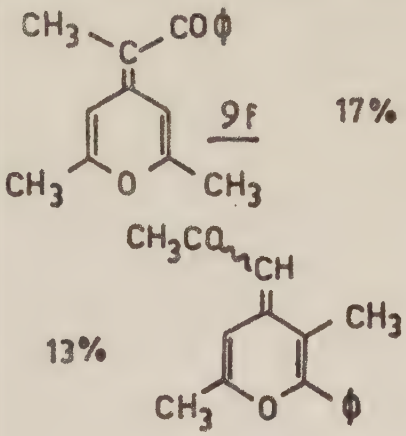
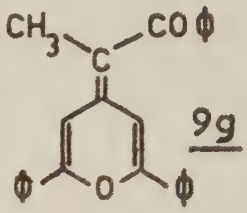
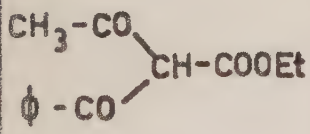
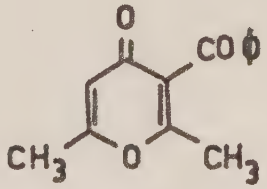
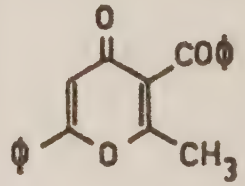
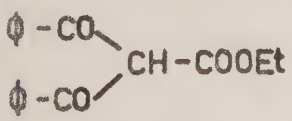
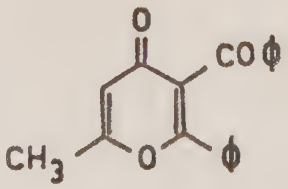
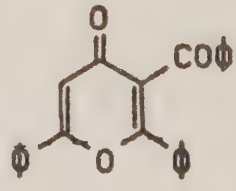
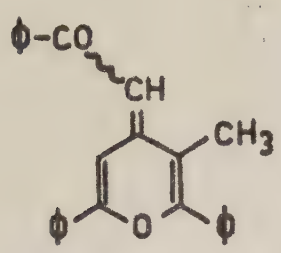
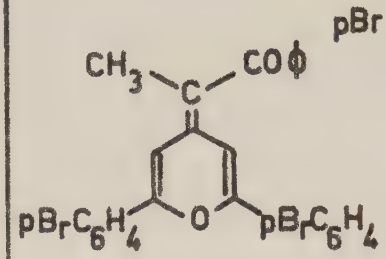
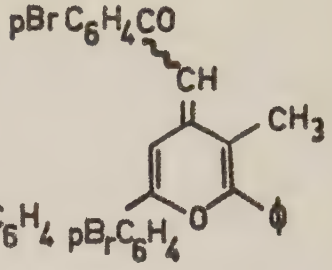
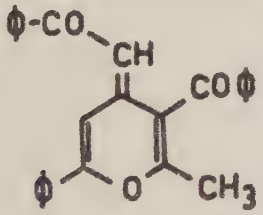
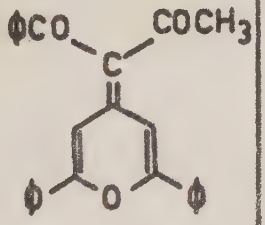
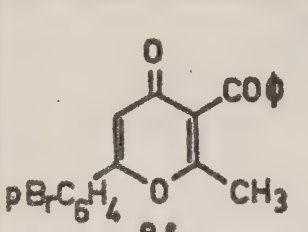
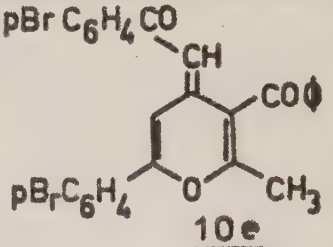
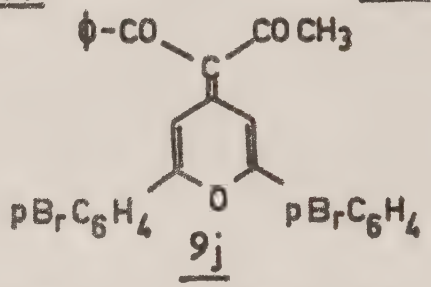
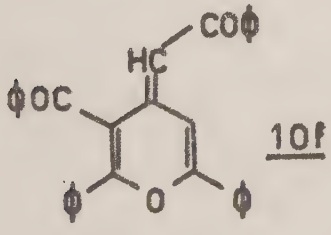
Esters β cétoniques	$\phi_3 P = CH - CO - CH_3$		$\phi_3 P = CH - CO\phi$	
	Solvant chauff.	PRODUITS - RENDT	Solvant chauff.	PRODUITS
	Mésitylène 15 H	 9f 17% 13% 10a	Décaline 12 H	 9g 15%
	xylène 3 H 30	 32% 8d	xylène 7 H	 10% 8e
	xylène 3 H 30	 24% 8g	xylène 4 H	 8h 12%

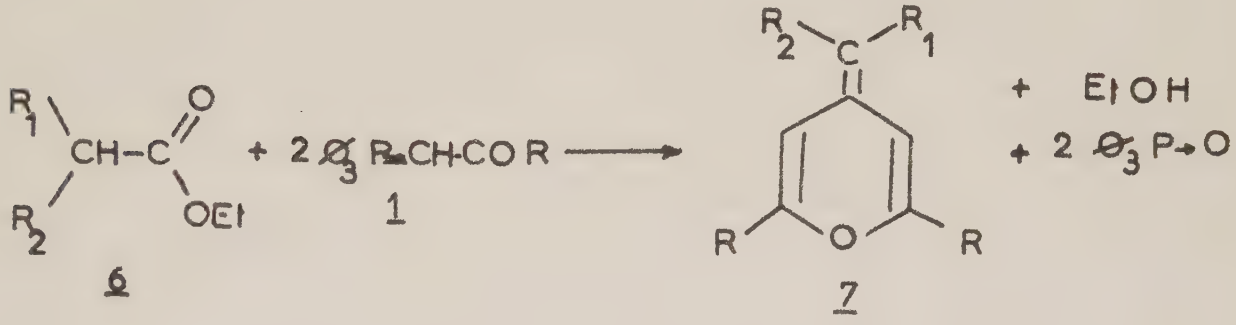
TABLEAU 1

$\phi_3 P = CH-CO\phi$		$\phi_3 P = CH-CO\ p\ Br\ C_6H_4$
REND.T	Solvant chauff.	PRODUITS - REND.T
 6% **10b**	Déca-line 12 H	 7% **9h**  6% **10c**
 13% **10d**  7% **9i**	xylène 10 H	 **8f**  **10e**  **9j** Rds. non déterminés
 **10f** 33%		———

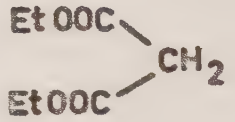
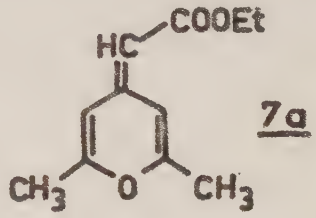
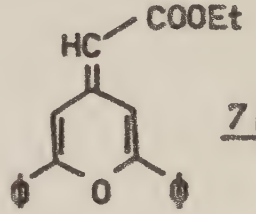
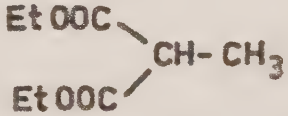
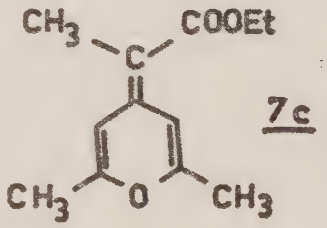
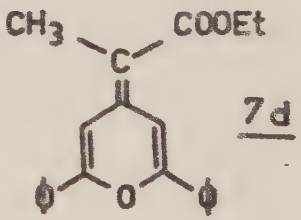
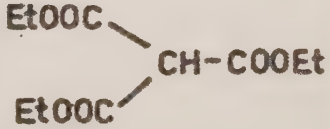
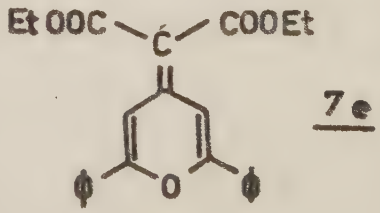
II - Généralisation de la méthode - décomposition thermique, en présence de P-ylures, des esters possédant un hydrogène activé par des groupements autres que les groupements carbonyles.

En tenant compte du mécanisme présumé de la réaction (Chapitre II), nous avons pu également montrer qu'elle est susceptible d'être étendue à d'autres esters possédant un hydrogène activé, non plus par des groupements $COCH_3$ ou $CO\emptyset$, mais par d'autres groupements tels que CN, COOEt, $\emptyset$. Ces esters 6 réagissent, dans les conditions analogues à celles utilisées pour les esters β-cétoniques mais conduisent à la formation univoque de méthylènepyrannes 7 (4)(5).

Le schéma ci-dessous traduit cette réaction :



Dans le tableau 2 sont rassemblés les résultats obtenus.

ESTERS	$\phi_3P = CH-CO-CH_3$		$\phi_3P = CH-CO-\phi$	
	solvant chauff.	PRODUITS - RENDT	solvant chauff.	PRODUITS - RENDT
	xylène 3 H 30	 7a 58%	xylène 2 H	 7b 76%
	Mésitylène 12 H	 7c 30%	Décaline 12 H	 7d 41%
	—	—	xylène 1 H 30	 7e 34%

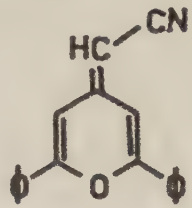
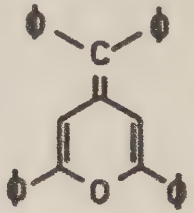
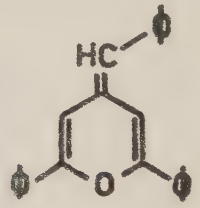
$EtOOC-CH_2-CN$	—	—	xylène 1H30	 7f 25%
$EtOOC-CH(\phi)_2$	—	—	210°C Bain air chaud 5H	 17b 12%
$EtOOC-CH_2-\phi$	—	—	225°C au reflux de l'ester 3H	 7g 30%

TABLEAU 2

CHAPITRE II

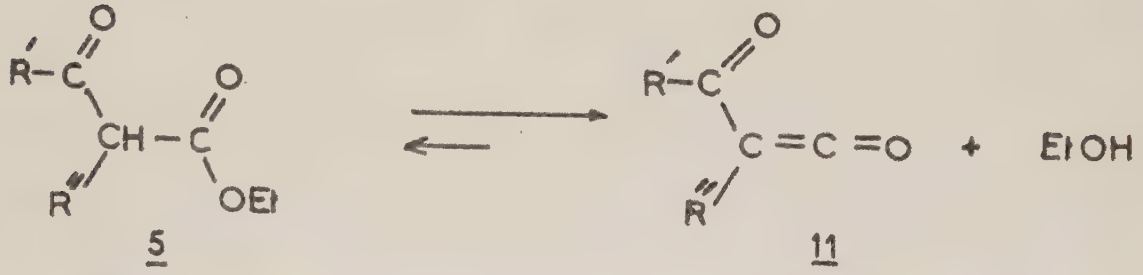
MECANISME REACTIONNEL

Un mécanisme réactionnel à plusieurs étapes, concernant la synthèse de noyaux pyranniques a été proposé dans notre laboratoire (1).

Nous avons préparé certains intermédiaires postulés et nous avons essayé d'interpréter l'influence des substituants sur le déroulement de la réaction.

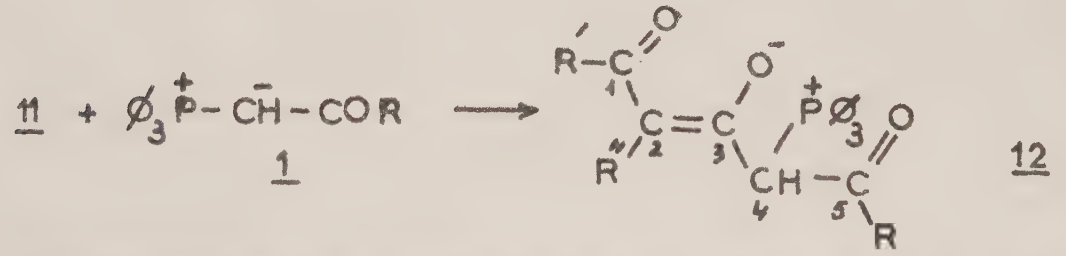
Les grandes lignes des processus réactionnels peuvent se résumer ainsi :

1° - Formation d'un cétène 11 par élimination d'une molécule d'alcool



5 11

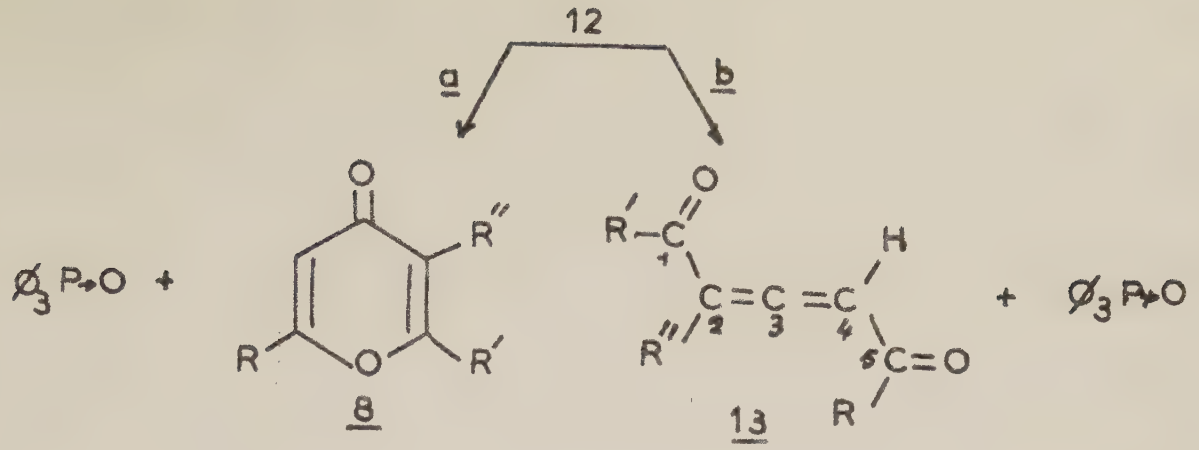
2° - Addition d'une molécule de P-ylure sur le cétène et formation d'une bétaine de Wittig 12 dont la charge négative est délocalisée d'où décomposition suivant plusieurs voies.



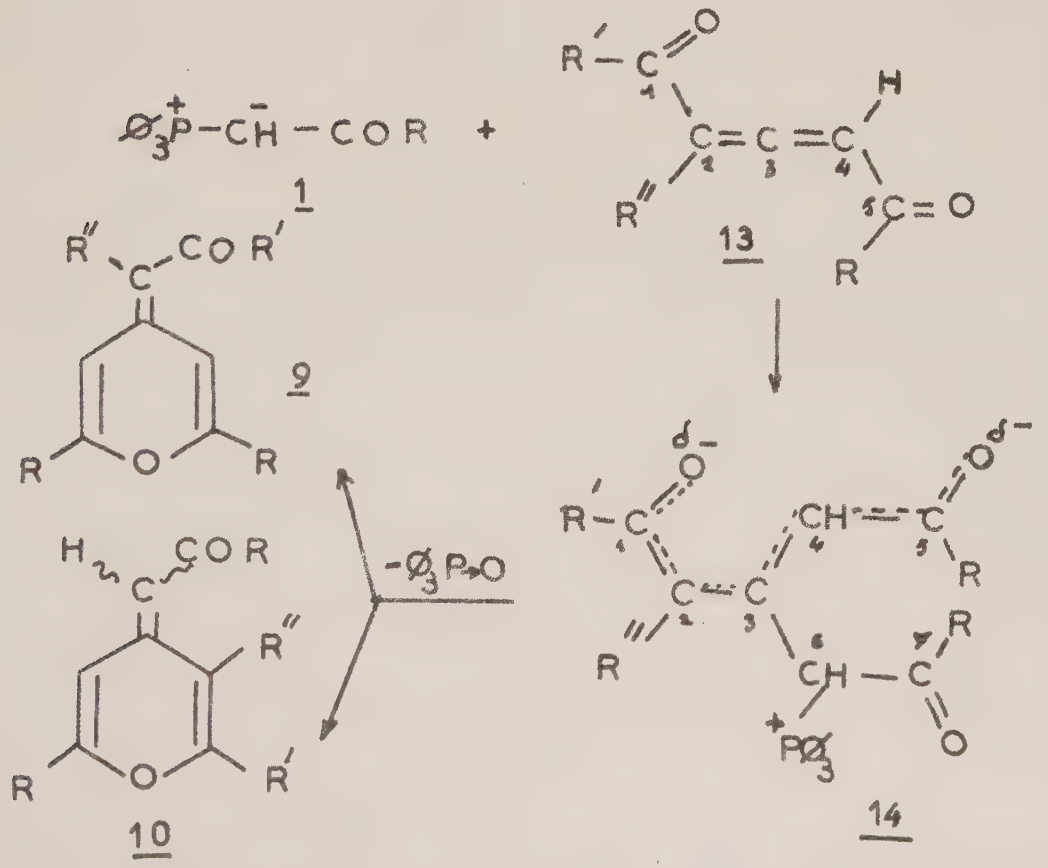
1 12

3° - Transformation de la bétaine suivant deux voies a et b

- la voie a conduit à la pyrone 8
- la voie b conduit à une cétone allénique intermédiaire 13, précurseur des méthylènepyrannes.



4° - Addition d'une molécule de P-ylure sur la cétone allénique 13 et formation d'une bétaine de Wittig 14 comportant une charge négative fortement délocalisée.
Décomposition de celle-ci pour donner les méthylènepyrannes 9 et 10.



Nous examinerons successivement chaque étape.

I. Formation du cétène

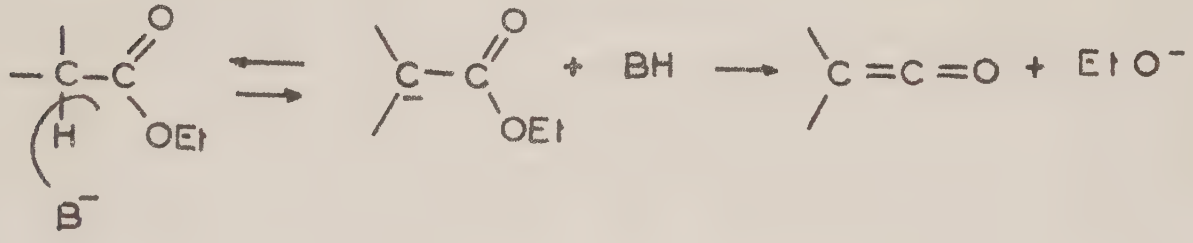
Les acides ou les esters peuvent par thermolyse conduire aux cétènes. Cette thermolyse s'effectue, dans la plupart des cas, à des températures voisines de 500° (6).

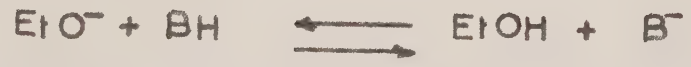
On a cependant signalé la formation de tels intermédiaires à des températures plus basses (7).

Lors de la transesterification, en milieu basique, le passage par un cétène a été également postulé (8).

D.S. CAMPBELL et C.W. LAWRIE ont démontré sa formation dans le cas de l'alcoolyse, non catalysée, d'esters β-cétoniques (9).

L'élimination d'alcool en milieu basique comporte dans un premier stade la formation d'un carbanion intermédiaire : la base B^- (dans notre cas le P-ylure) arrache le proton situé en α du groupement ester pour former un carbanion. Celui-ci évolue vers le cétène par perte de EtO^-.





La force de la base à utiliser est fonction de la mobilité des H. Nous avons vérifié que les esters tels que CH_3COOEt ne réagissent pas avec les P-ylures 1. Il semblerait donc, que dans ce cas, la basicité de ceux-ci ne soit pas suffisante pour arracher le proton.

Cette décomposition en cétène est favorisée par la mobilité des hydrogènes due à des groupements électroattracteurs.

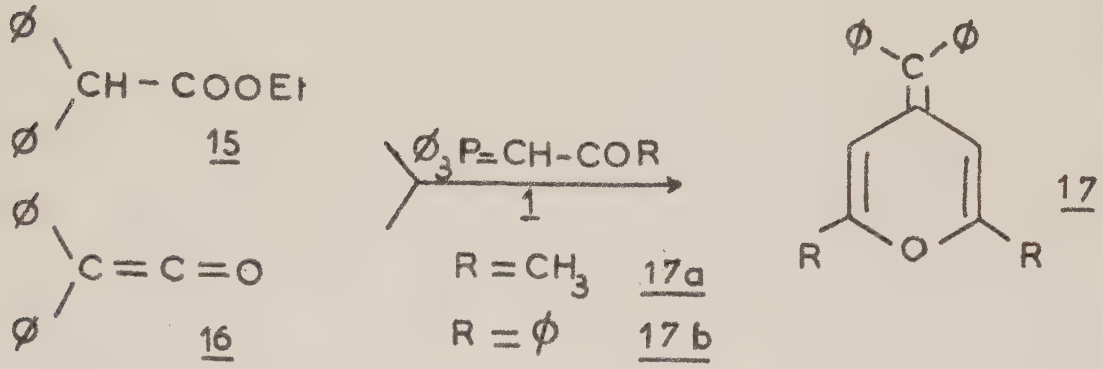
Néanmoins, les résultats que nous avons obtenus avec le phényl et le diphénylacétate d'éthyle montrent que la stabilisation du carbanion par conjugaison avec le ou les noyaux

aromatiques est suffisante.

Afin de montrer l'existence de cet intermédiaire céténique nous avons effectué deux réactions en parallèle dans le xylène au reflux :

- le P-ylure 1 opposé au diphénylacétate d'éthyle 15
- le P-ylure 1 opposé au diphénylcétène 16

On aboutit dans les deux cas à la formation de méthylpyrannes 17 (5).



II. Addition des P-ylures sur les cétènes

Les adduits des P-ylures instables, comme $Ø_3P^+ - \bar{C}(CH_3)_2$ sur les cétènes ont été décrits (10).

La formation de cétones alléniques par action des P-ylures stables 1 sur les cétènes est connue (11).

A) Addition des P-ylures sur les cétènes formés lors de la décomposition thermique des esters β-cétoniques

La bétaine de Wittig 12, formée par addition des P-ylures 1 sur les cétènes 11 peut évoluer de deux manières différentes pour conduire :

- soit à une pyrone 8
- soit à un ou plusieurs méthylènepyrannes 9 et 10 par l'intermédiaire d'une cétone allénique 13.

La formation de ces deux types de produits peut être interprétée en envisageant :

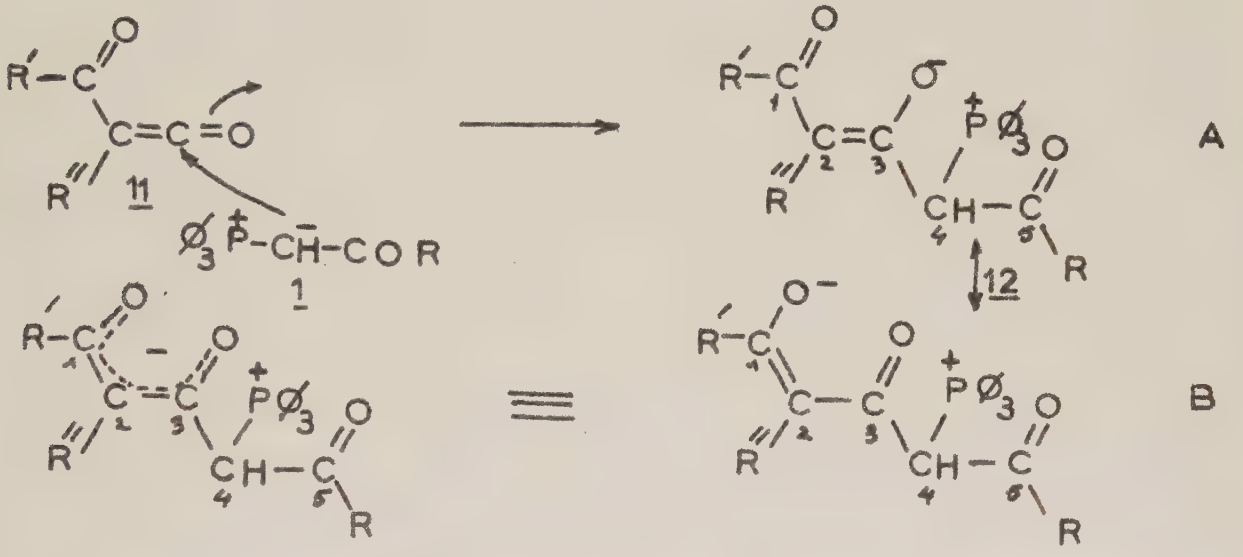
1° - soit la structure mésomérique de la bétaine 12

2° - soit la formation d'énols tautomères correspondants, par prototropie

Ceci implique deux mécanismes possibles développés ci-dessous.

1° - Mécanisme faisant intervenir la structure mésomérique de la bétaine 12

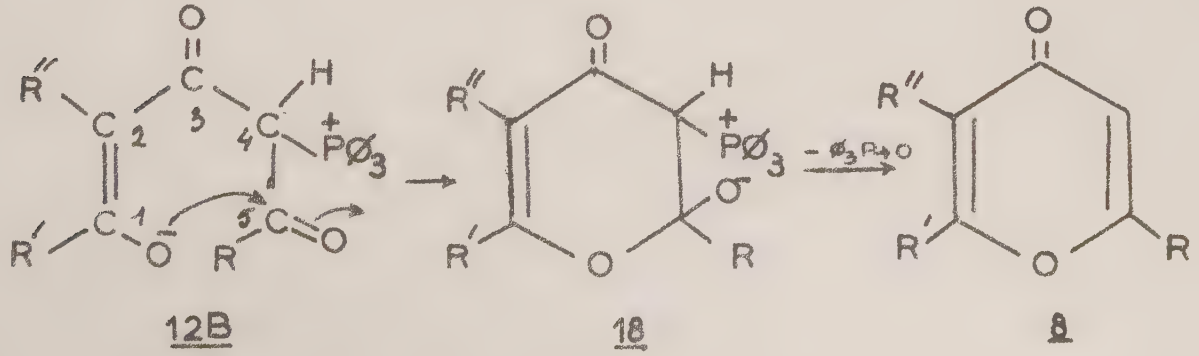
Représentons deux formes mésomères limites A et B de la bétaine 12



Pour faciliter la compréhension du texte, nous raisonnerons sur chacune des deux formes limites séparément.

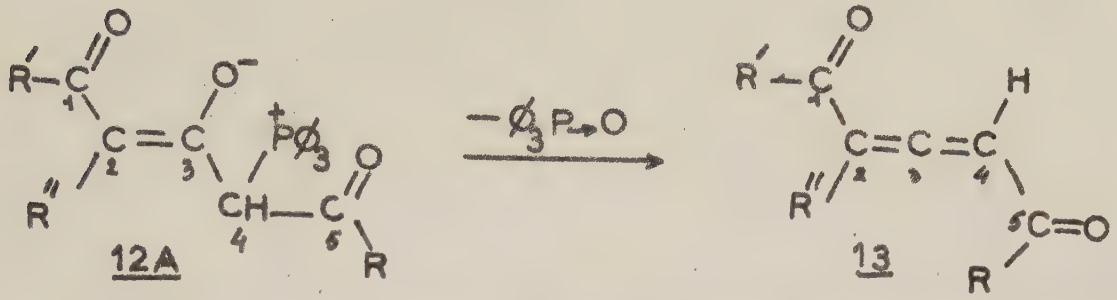
- Formation des pyrones 8

La forme B, par attaque directe de l'énolate en position 1, sur le carbone 5, conduit à un hétérocycle 18 qui se transforme en pyrone 8 par élimination de $\emptyset_3P \rightarrow O$.



- Formation des méthylènepyrannes 9 et 10

La forme A, par élimination d'oxyde de triphénylphosphine donne une cétone allénique 13.



L'allène ainsi formé possède plusieurs centres électrophiles susceptibles de réagir avec une deuxième molécule de P-ylure.

Rappelons que des aryl 2,6 phénacylidènes pyrannes ont été obtenus par action d'une cétone allénique du type 13 (Ø-CO-CH=C=CH-CO-Ø) sur les P-ylures 1 (2c).

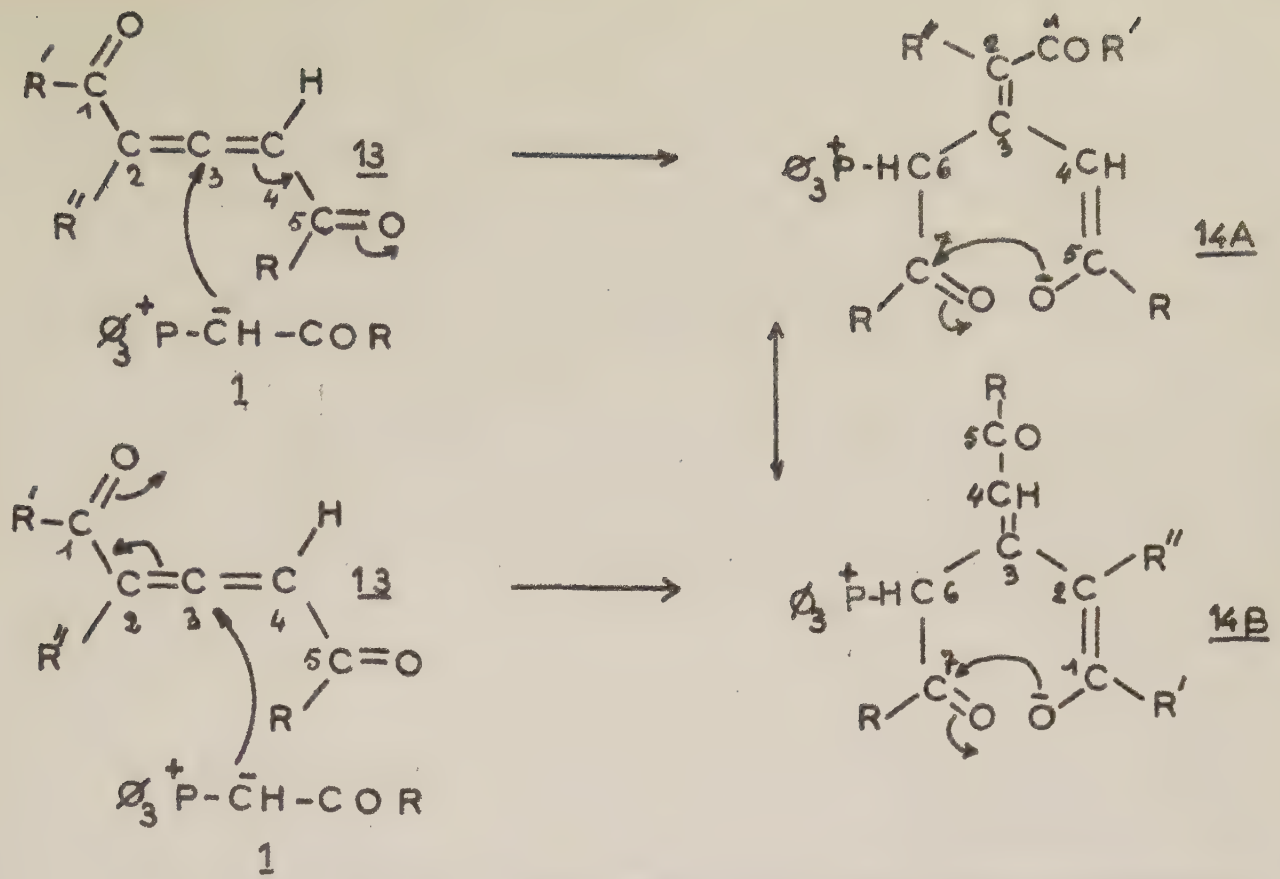
Nous pouvons nous attendre à deux types d'additions :

- addition 1-2
- addition 1-4 (type Michael)

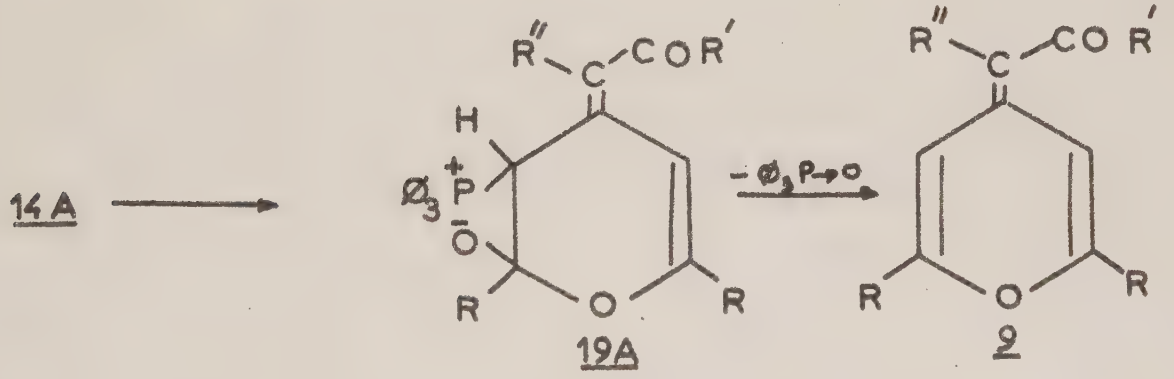
Nous n'avons pu mettre en évidence dans nos réactions de composés correspondant à une addition 1-2, seuls sont présents les composés correspondant à une addition 1-4.

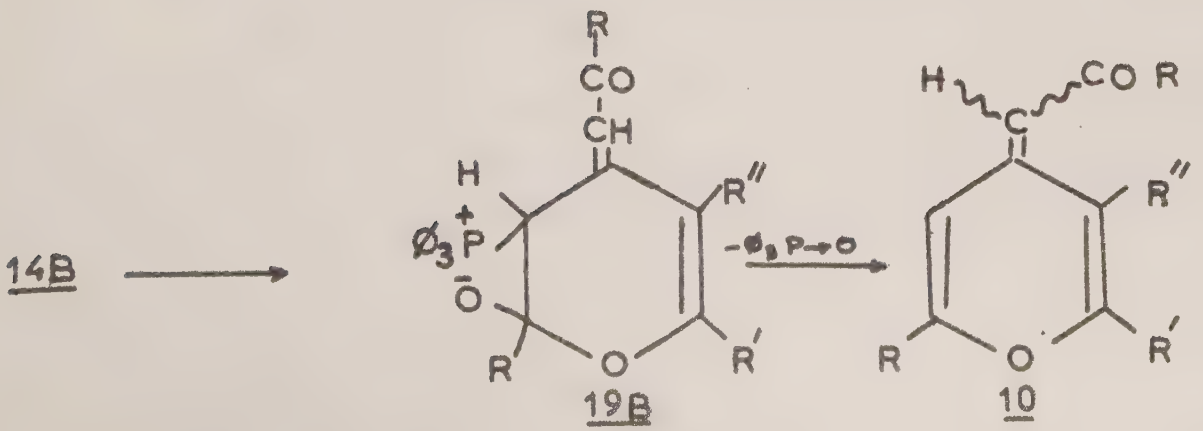
Une addition de type Michael sur la cétone allénique 13 d'une molécule de P-ylure 1 conduit à une bétaine de Wittig 14.

Bien qu'il y ait deux possibilités d'addition 1-4, on voit qu'elles conduisent à un seul composé dont 14A et 14B ne sont que deux formes limites.



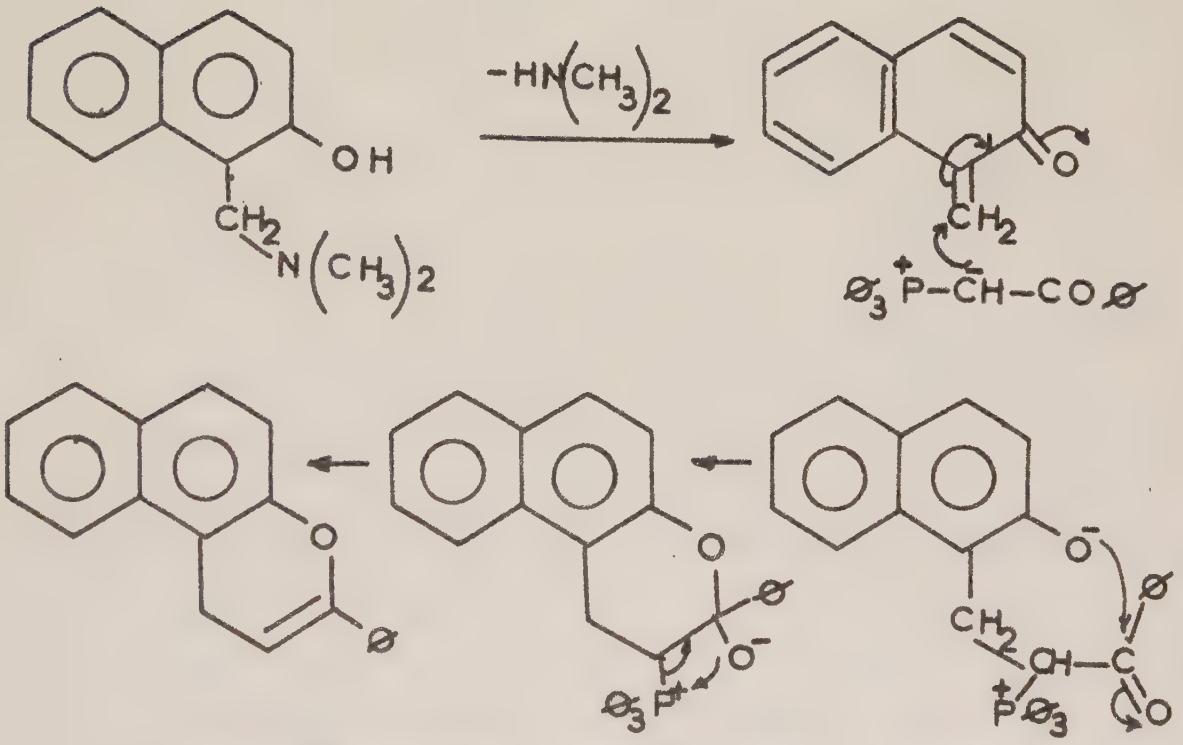
Par attaque des ions énolates en 5 ou en 1 sur le carbone électrophile 7, on obtient respectivement deux hétérocycles 19A et 19B isomères; une élimination d'oxyde de triphénylphosphine donne les méthylènepyrannes 9 et 10.





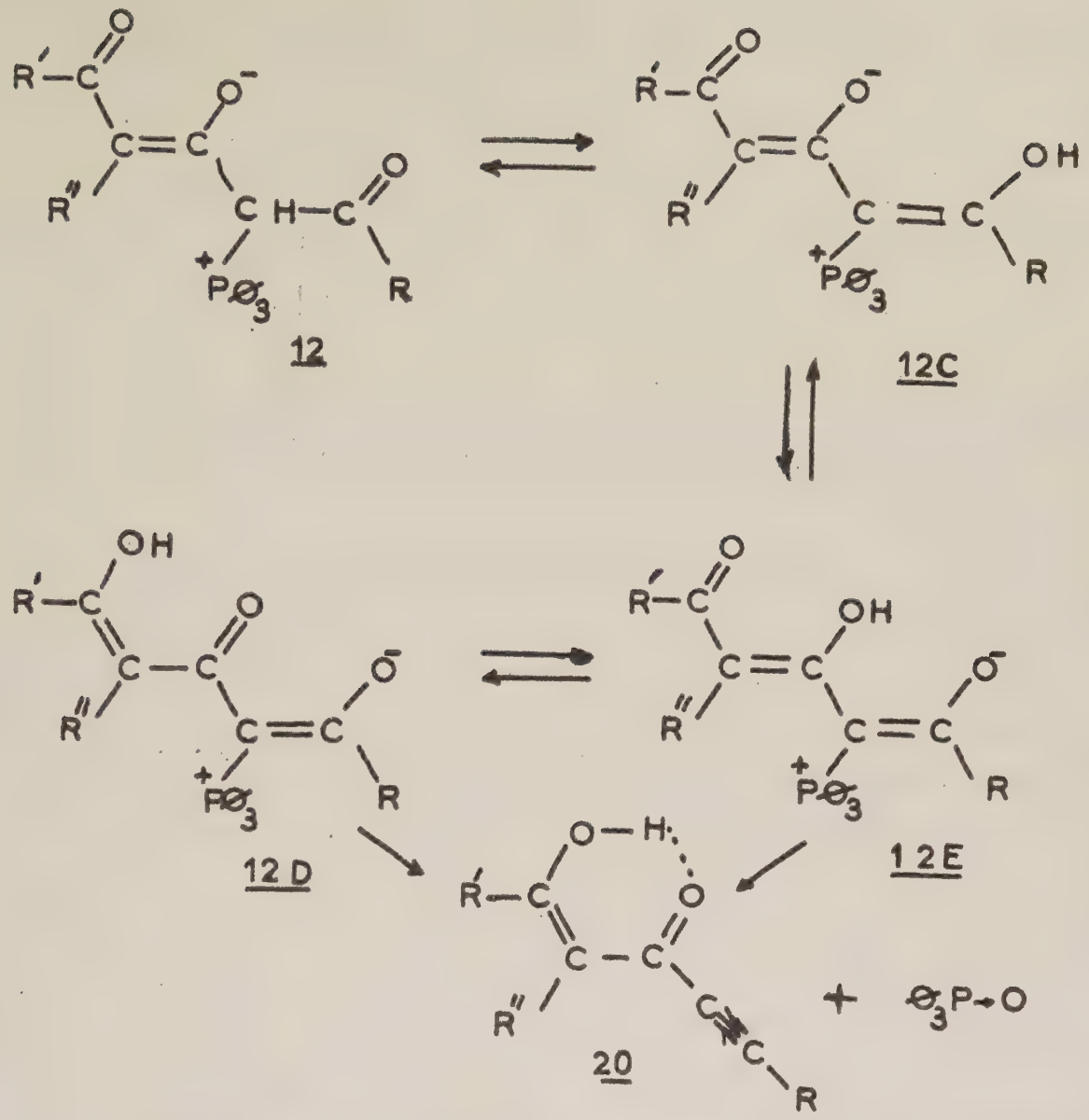
L'interprétation que nous proposons et qui fait intervenir la répartition de la charge négative au niveau de la bétaine 12 est en accord avec les résultats décrits par P. CRABBE et Coll. (12) qui, par action de la carbéthoxy-2 méthyl-5 cyclohexanone sur le benzoylméthylènetriphénylphosphorane ont obtenu un mélange d'une pyrone et de deux méthylènepyrannes.

On peut rapprocher du mécanisme de cyclisation en pyrone ou en méthylènepyrannes, celui qui a été proposé pour la formation d'hétérocycles, par action des P-ylures 1 sur une cétone éthylénique provenant de la décomposition de bases de Mannich phénoliques (13).



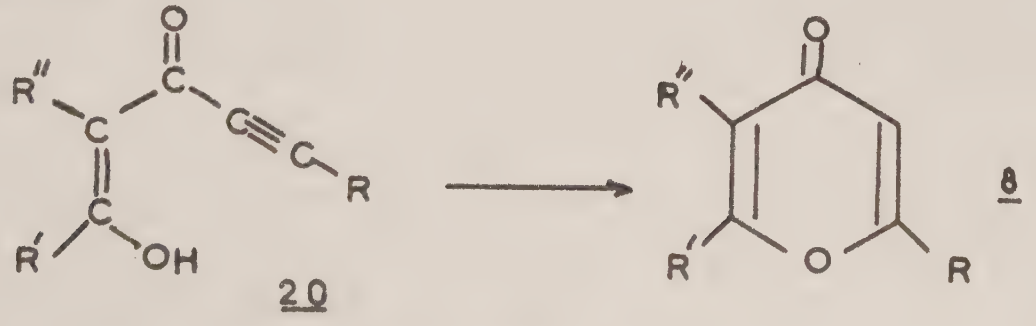
2° - Mécanisme faisant intervenir la formation d'énols tautomères

Plusieurs formes tautomères C, D, E de la bétaine 12 peuvent être envisagées. L'élimination d'oxyde de triphénylphosphine des formes 12D et 12E conduit à une cétone acétylénique 20.



12 12C 12D 12E 20 + $\emptyset_3P{\rightarrow}O$

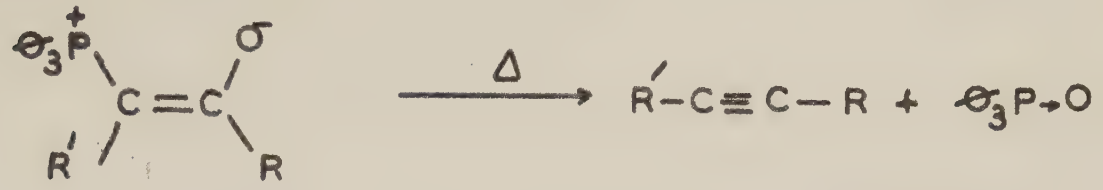
La cyclisation de cette cétone acétylénique donnerait la pyrone 8



20 8

Il est connu que les P-ylures de la forme $\emptyset_3\overset{+}{P}\text{-}\overset{-}{C}H\text{-}COR$ sont stables thermiquement, par contre ceux substitués de la forme

$Ø_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}R'-COR$, dont les bétaines 12D et 12E sont des exemples, se décomposent par pyrolyse vers 250° en acétyléniques (14).

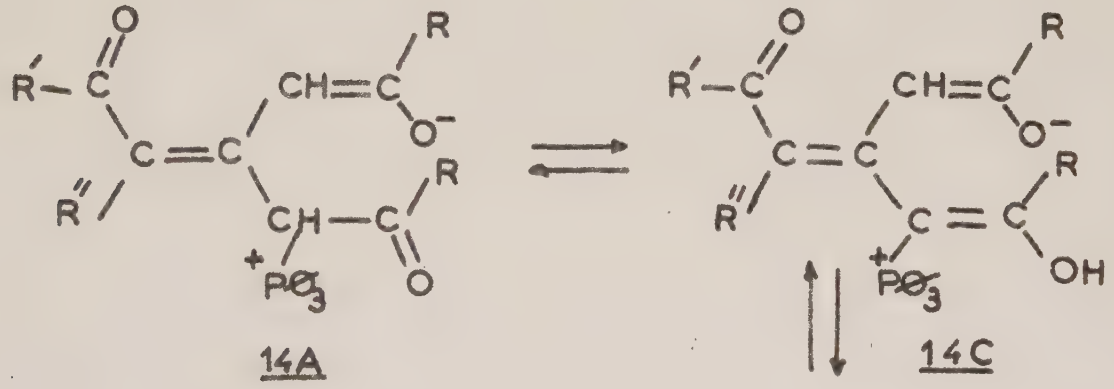


De plus la formation d'hétérocycles, en milieu protique, à partir de cétones acétyléniques a été décrite (15).

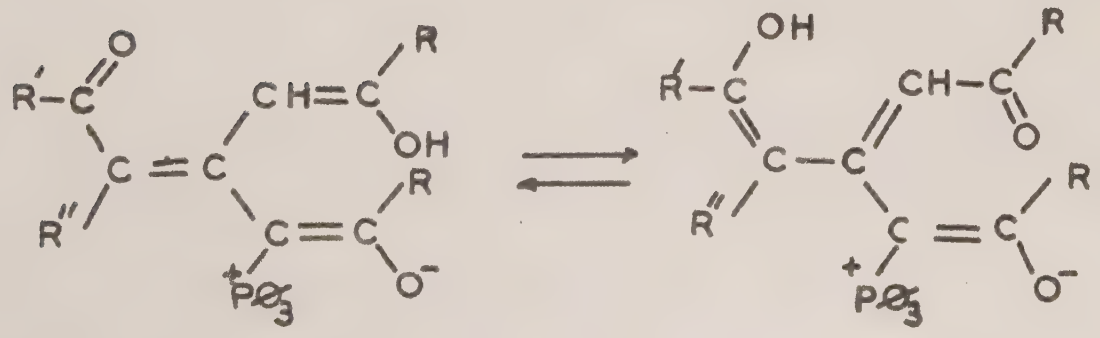
- Formation des méthylènepyrannes 9 et 10

L'élimination d'oxyde de triphénylphosphine de la forme 12C engendre l'énol de la cétone allénique 13.

La bétaine 14, résultant de l'addition du P-ylure 1 sur cette cétone allénique, peut exister sous plusieurs formes tautomères et notamment 14A, 14C, 14D, 14E.

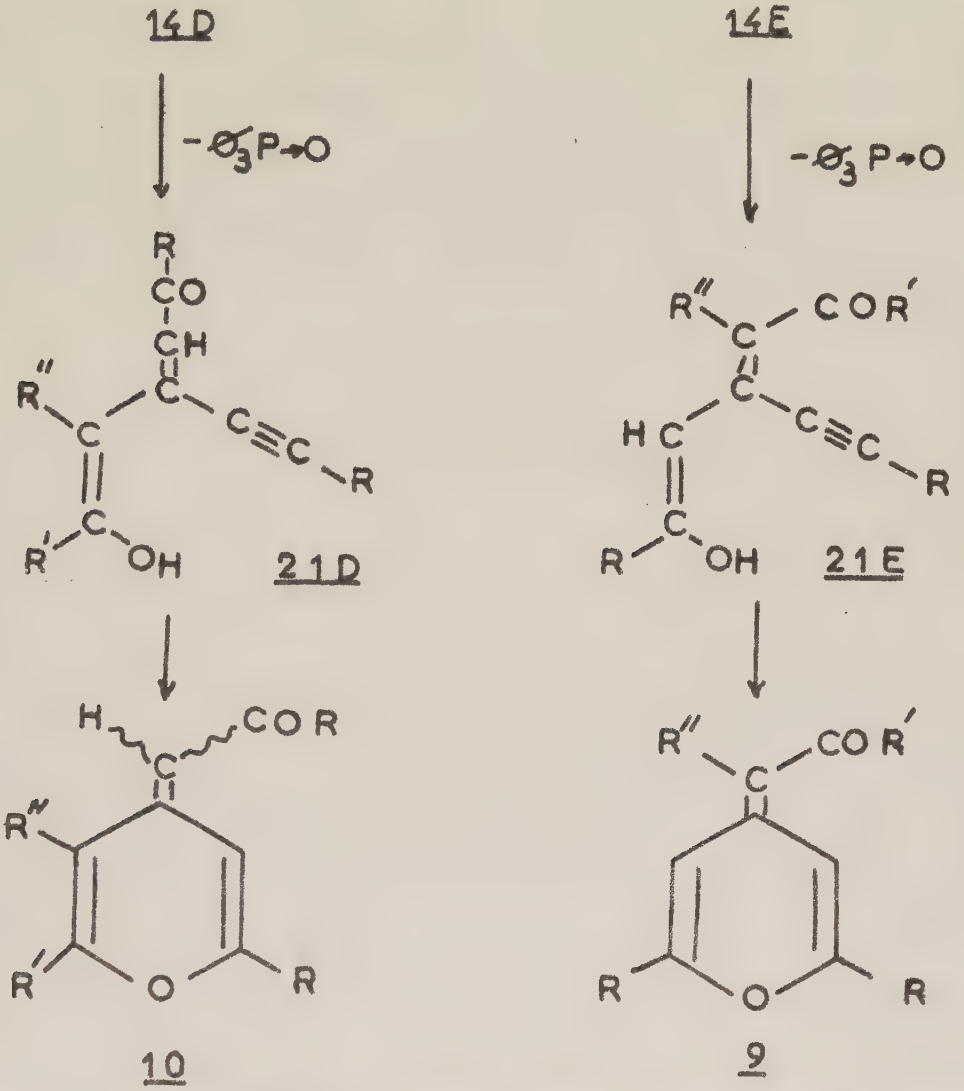


14A 14C



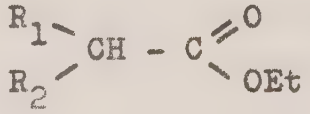
14E 14D

L'élimination d'oxyde de triphénylphosphine des formes 14D et 14E donne les cétones acétyléniques correspondantes 21D et 21E. Celles-ci se cyclisent respectivement en méthylènepyrannes 10 et 9.



Si la formation de cétones acétyléniques, par action des P-ylures 1 sur les cétones alléniques de la forme R-CO-CH=C=CH_2 a été décrite par BUONO et Coll. (16), la cyclisation de ces cétones n'a pas été signalée.

B) Addition des P-ylures sur les cétènes formés lors de la décomposition thermique des esters autres que les esters β-cétoniques

Ces esters ont pour formule générale 

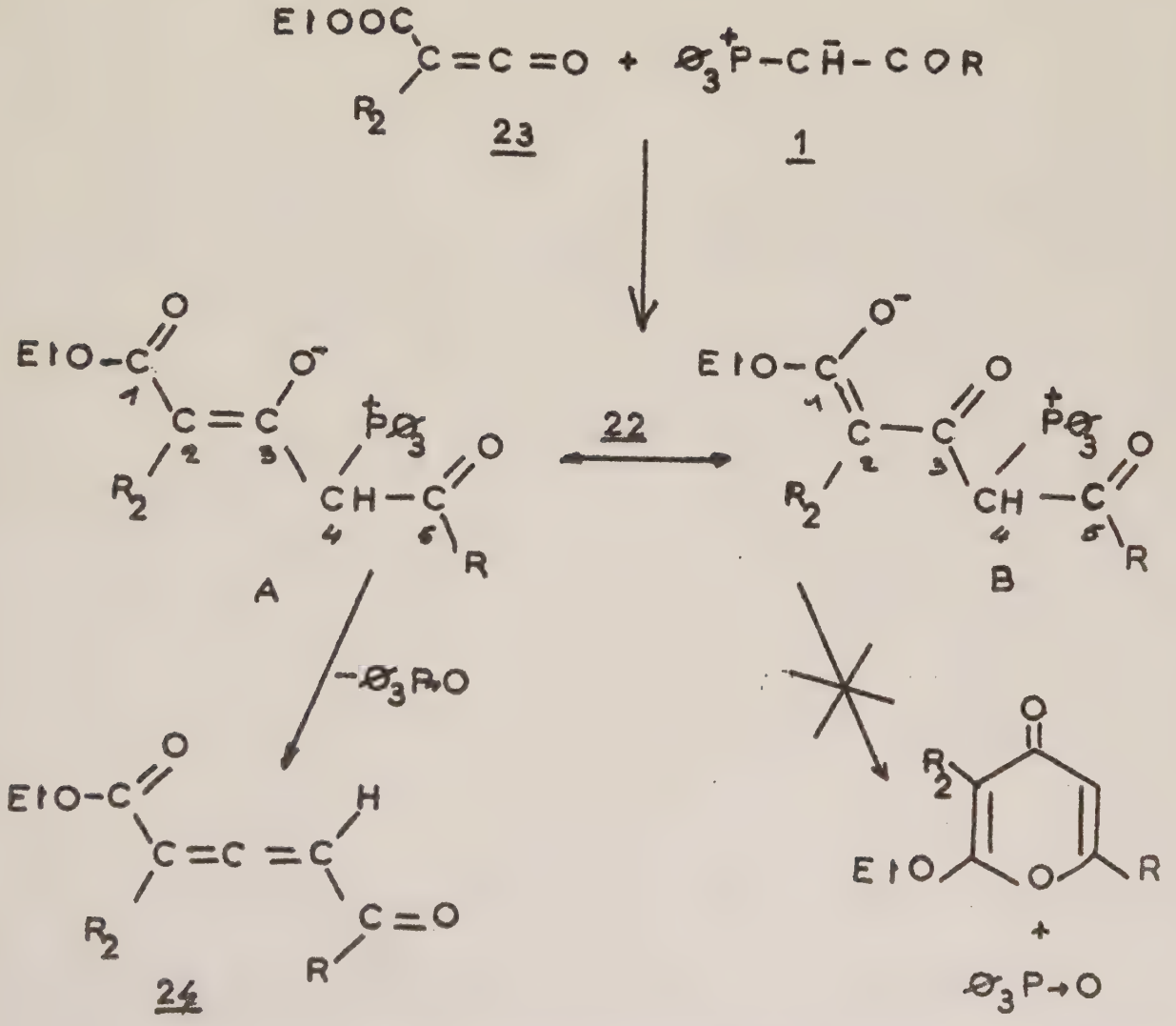
6

1 - <u>esters maloniques</u> : R_1 = COOEt R_2 = H, CH_3, COOEt

La bétaine <u>22</u>, formée par addition d'une molécule de P-ylure <u>1</u> sur le cétène <u>23</u> et représentée sous deux formes mésomères limites A et B, pourrait évoluer de deux manières différentes pour conduire :

- soit à une cétone allénique <u>24</u> (forme A), intermédiaire envisagé dans la formation des méthylènepyrannes
- soit directement à la pyrone par cyclisation (forme B)

Nous n'isolons dans le mélange réactionnel qu'un méthylènepyranne.

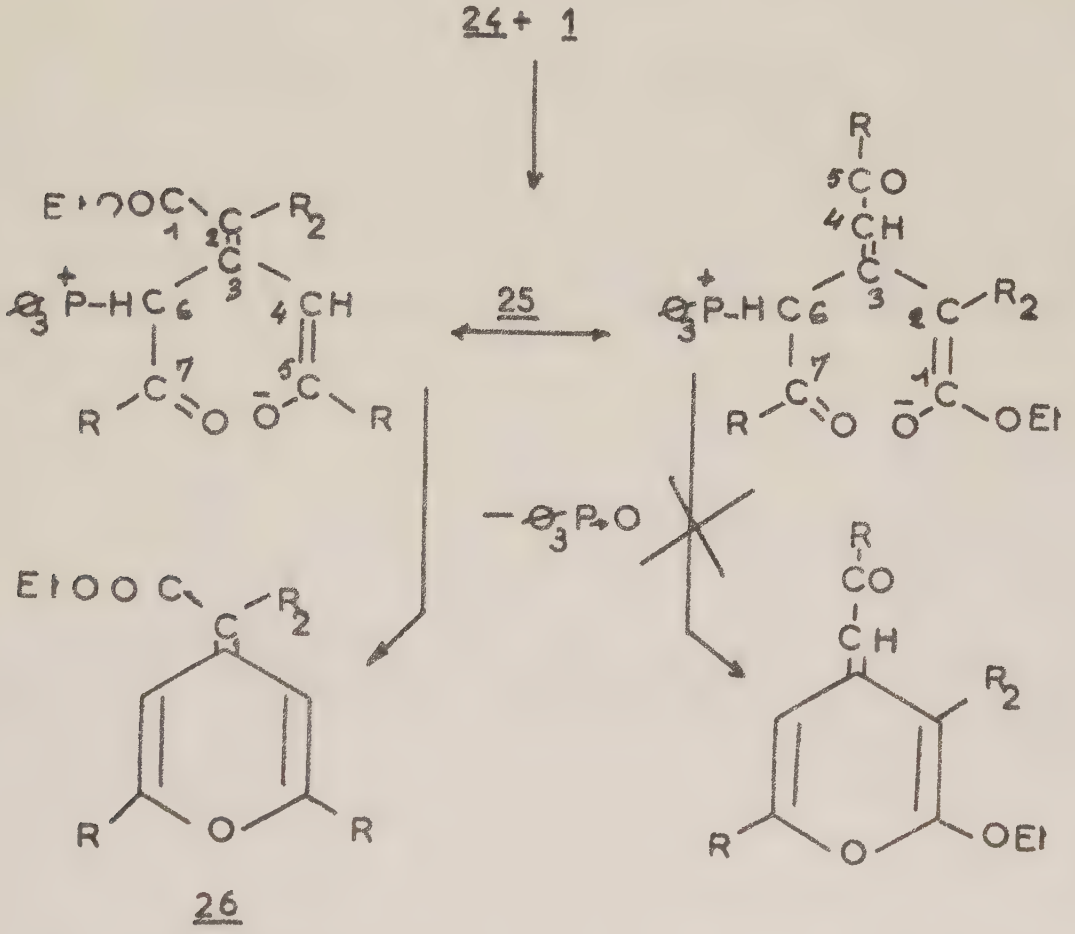


On pourrait expliquer ce déroulement univoque en admettant qu'au niveau de la bétaine <u>22</u>, la charge négative est plus localisée sur l'oxygène du carbonyle en position 3; en effet le

carbonyle d'une cétone est plus électroattracteur que le carbonyle d'un ester. La bétaine évolue alors vers la formation de la cétone allénique 24.

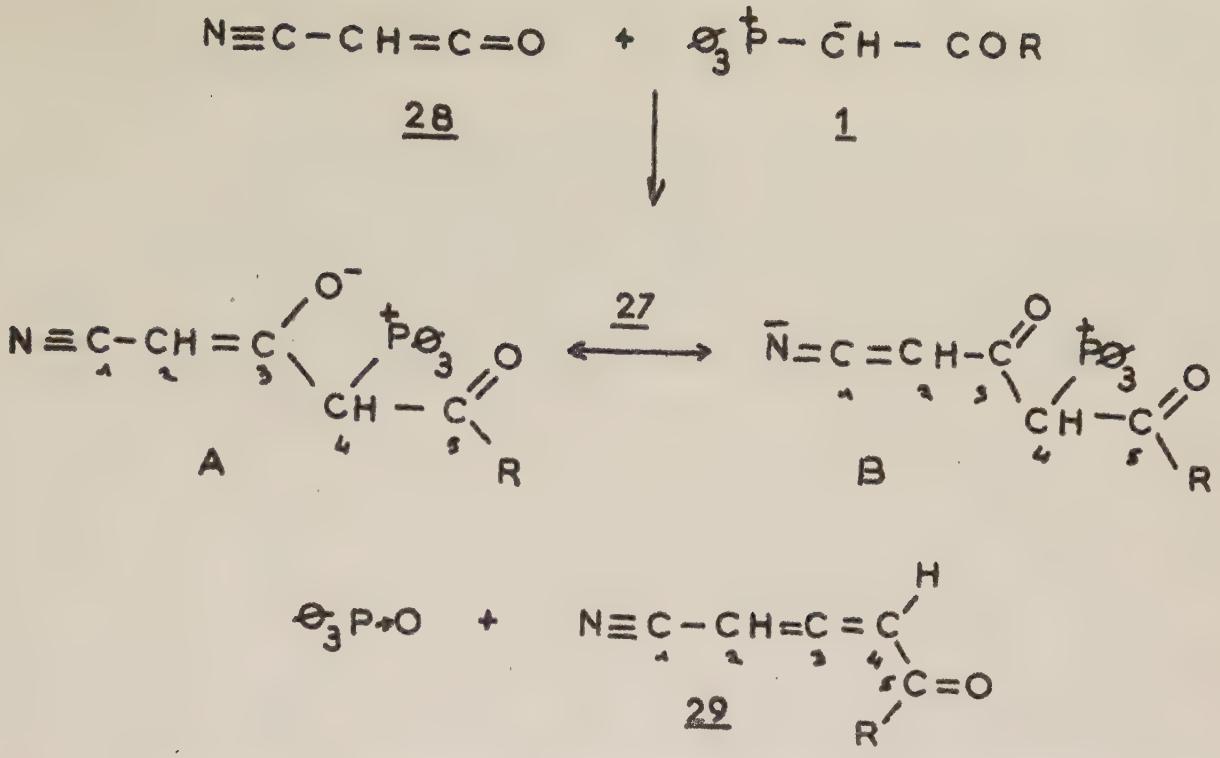
L'addition d'une molécule de P-ylure sur la cétone 24 donne une bétaine de Wittig 25 pouvant conduire à la formation de deux méthylènepyrannes isomères. En fait, on n'isole que le composé 26.

Au niveau de cette bétaine, on peut également penser que la charge négative est plus localisée sur l'oxygène du carbonyle en position 5 : l'attaque de l'ion énolate en 5 sur le carbone 7 conduit au méthylènepyranne 26.

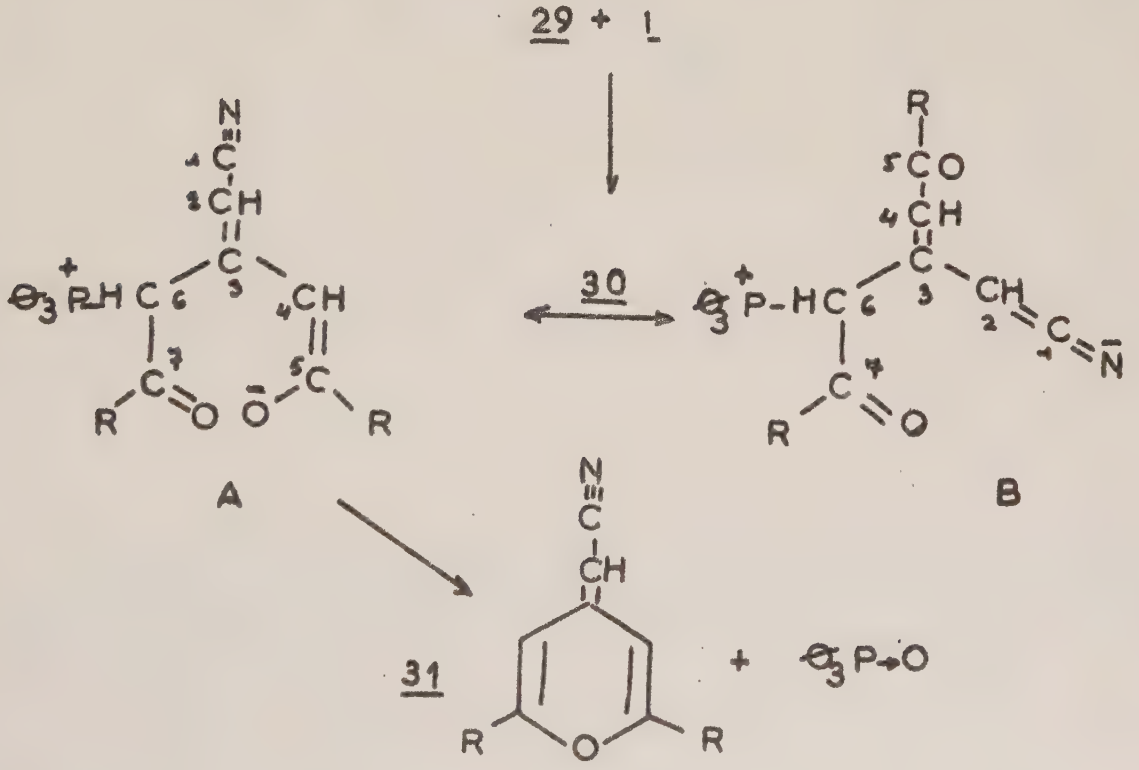


2 - ester cyanacétique : $R_1 = CN$ $R_2 = H$

Représentons la bétaine 27, formée par addition d'une molécule de P-ylure 1 sur le cétène 28, sous deux formes mésomères limites A et B; elle ne peut conduire qu'à la formation d'une cétone allénique 29. En effet, bien que la répartition des charges dans cette bétaine corresponde certainement aux deux formes limites A et B, la cyclisation directe de la forme B est certainement très difficile en raison de la géométrie.



L'addition d'une molécule de P-ylure sur la cétone allénique 29 fournit la bétaine 30 précurseur du méthylènepyranne 31.

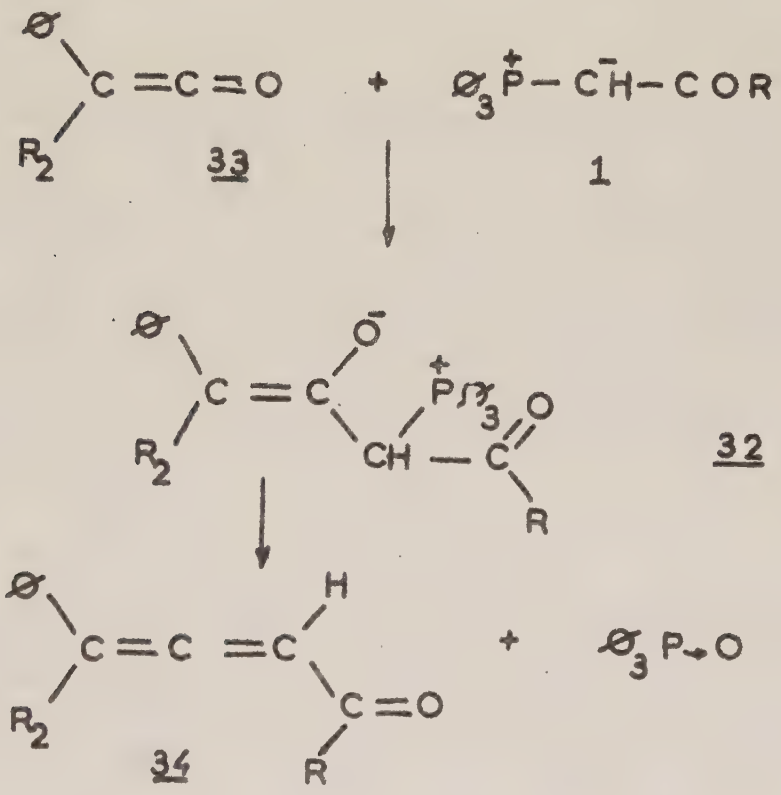


Comme pour la bétaine 27, bien que la répartition des charges corresponde aux deux formes limites A et B, la cyclisation qui consiste en l'attaque de l'ion énolate en 5 sur le carbone électrophile 7 (forme A), est certainement favorisée par rap-

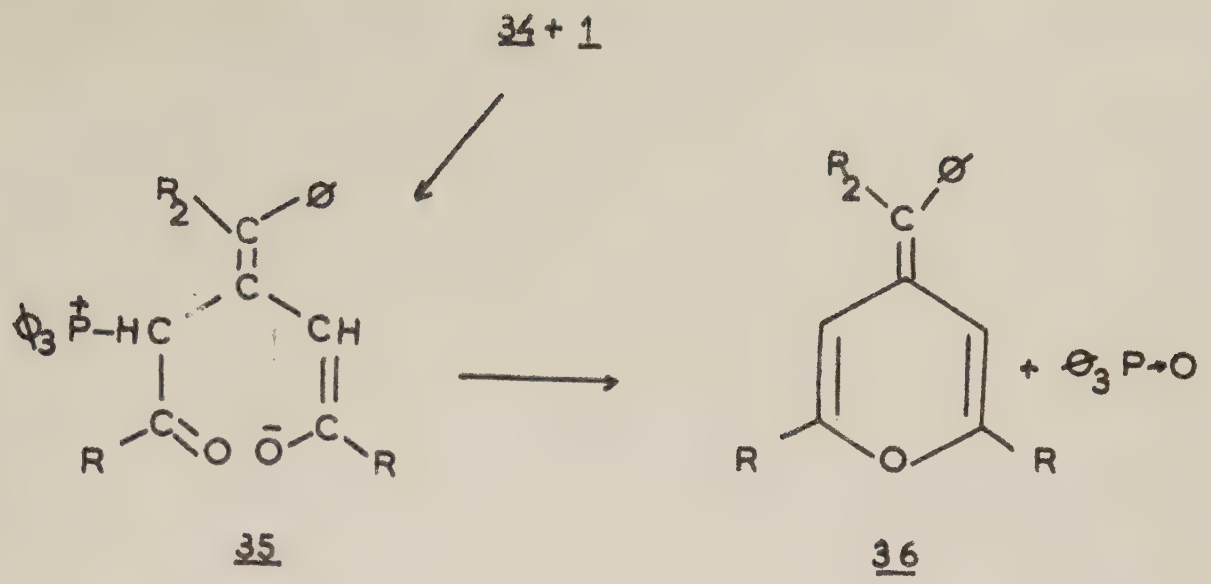
port à la cyclisation de la forme B : on isole effectivement le composé 31.

3 - esters phénylacétiques : $R_1 = \emptyset$ $R_2 = H, \emptyset$

La bétaine 32, formée par addition d'une molécule de P-ylure 1 sur le cétène 33, contrairement à la bétaine 12, ne peut évoluer que d'une seule manière pour conduire à la cétone allénique 34 après départ de $\emptyset_3P \rightarrow O$.



L'addition d'une molécule de P-ylure sur cette cétone allénique donne la bétaine de Wittig 35, laquelle, contrairement à 14, ne peut fournir qu'un seul méthylènepyranne 36.



- Mise en évidence des intermédiaires alléniques 34

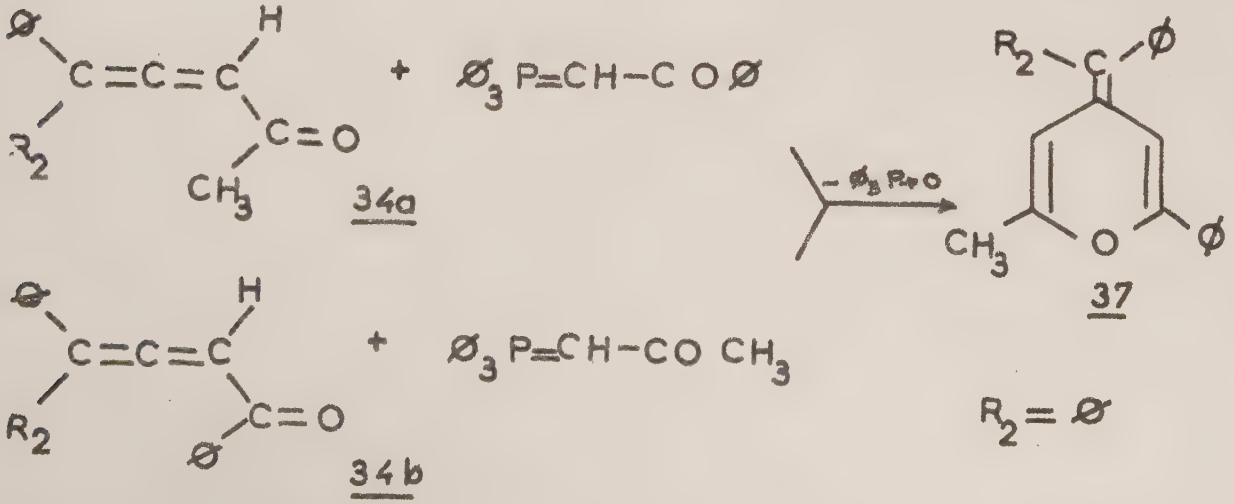
Afin de montrer l'existence des intermédiaires "cétones alléniques" postulés, nous avons mis en réaction un cétène stable le diphénylcétène 16, et les P-ylures 1, en quantités équimolaires dans le chlorure de méthylène, à température ambiante.

Nous avons isolé effectivement les composés 34 (5).

34a $R_2 = \emptyset$ $R = CH_3$

34b $R_2 = \emptyset$ $R = \emptyset$

Si l'on oppose ensuite, au reflux du xylène, les cétones alléniques 34a et 34b aux P-ylures 1 comportant un substituant R différent de celui de la cétone allénique, on obtient dans les deux cas le même benzhydrylidène-pyranne 37 (5).



Remarques : Il est évident que l'on peut concevoir la formation de tous ces méthylènepyrannes en postulant :

- soit la formation directe d'un hétérocycle suivie d'une élimination de $Ø_3P \rightarrow O$
- soit l'obtention d'une cétone acétylénique intermédiaire, puis cyclisation.

DISCUSSION DES RESULTATS

Nous pensons que l'interprétation des résultats par le mécanisme représenté à l'aide des formes Lésomères limites et par l'attaque d'ions énolates sur un carbone électrophile est la plus satisfaisante.

En effet, nous verrons dans la discussion des résultats que cette interprétation permet d'expliquer d'une façon convenable le déroulement de la réaction quels que soient les substituants portés par les bétaines. L'interprétation faisant intervenir les énols tautomères ne peut pas être appliquée à tous les cas.

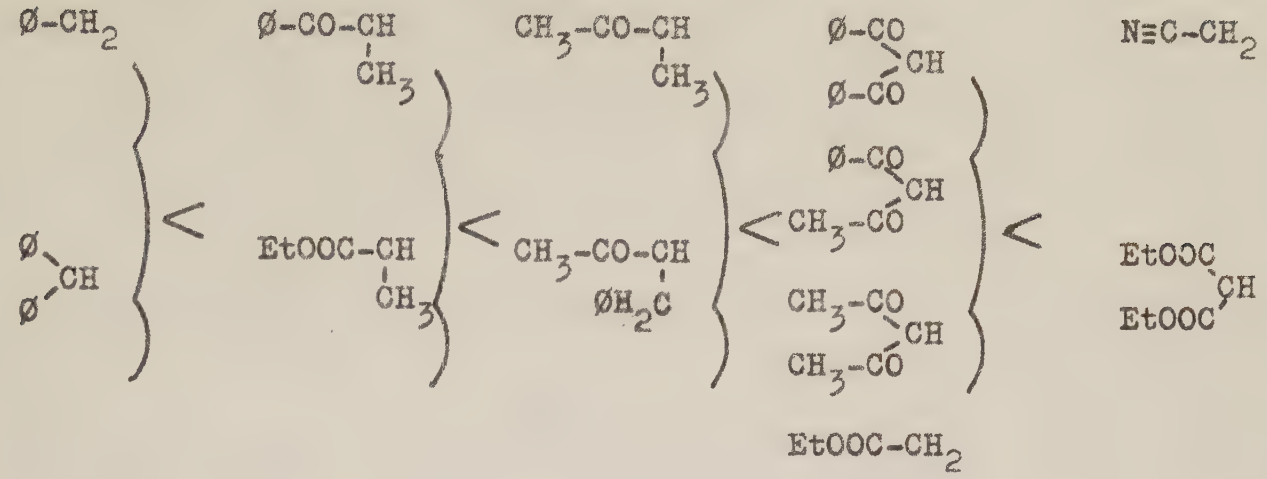
Plusieurs facteurs interviennent dans le déroulement de la réaction.

- La facilité de formation du cétène, directement liée à la mobilité du proton situé en α du groupement ester. A cela, il faut ajouter la réactivité du cétène formé : en effet celui-ci peut soit entrer en réaction avec lui-même (polymérisation), soit réagir avec le P-ylure.

- L'influence des substituants sur l'évolution des bétaines 12 et 14 envisagées.

1° - En première approximation, nous pouvons classer par vitesse de décomposition croissante, les esters étudiés en fonction des substituants portés par le carbone en α du groupement ester.

- Vitesse de décomposition croissante de $R_4-C(=O)-OEt$ en fonction du groupement R_4



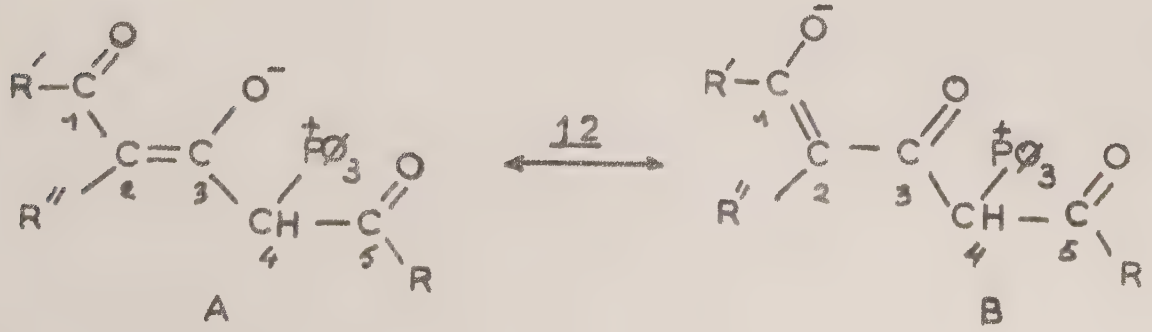
La vitesse de la réaction dépend donc du nombre et du pouvoir attracteur des substituants.

2° - Influence des substituants sur le déroulement de la réaction

Nous n'envisagerons que les résultats obtenus à partir des esters β-cétoniques. En effet, pour les autres esters étudiés on isole exclusivement des méthylènepyrannes (paragraphe B, Chapitre II).

- Compétition entre la formation de pyrones et de cétones alléniques

Considérons les deux formes mésomères limites A et B de la bétaine 12 :



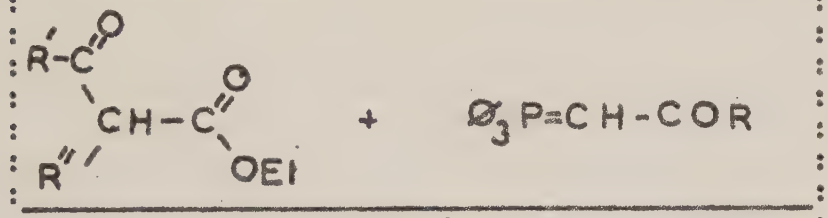
Suivant les substituants, R' et R" de l'ester et R du P-ylure, l'évolution de la réaction est différente.

Cette étape est décisive puisqu'elle est responsable

- soit de la formation d'une cétone allénique intermédiaire conduisant aux méthylènepyrannes (Forme A) (voir page 16)
- soit de la formation directe d'une pyrone (Forme B) (voir page 15)

Le tableau 3 montre l'orientation suivie par la réaction.

TABLEAU 3

 + $\emptyset_3P{=}CH{-}COR$			Produits isolés	
R'	R"	R		
CH_3	$COCH_3$	CH_3, $\emptyset$, $pBrC_6H_4$	Pyrones	
CH_3	$CO\emptyset$	CH_3		
$\emptyset$	$CO\emptyset$	CH_3		
$\emptyset$	CH_3	$\emptyset$, CH_3		méthylène-
CH_3	CH_3, $CH_2\emptyset$	CH_3, $\emptyset$, $pBrC_6H_4$		pyrannes
CH_3	$CO\emptyset$	$\emptyset$, $pBrC_6H_4$	Pyrones	méthylène-
$\emptyset$	$CO\emptyset$	$\emptyset$		pyrannes

Lorsqu'on examine les résultats consignés dans le tableau 3, on constate que l'orientation de la réaction dépend essentiellement de R". R' ne semble pas jouer de rôle apparent. Quant au radical R, provenant du P-ylure, il n'intervient que dans certains cas que nous verrons plus loin.

Influence de R" (*) (substituant provenant du P-ylure)

On peut envisager deux cas distincts :

1° R" est un groupement carbonyle ($COCH_3$, $CO\emptyset$)

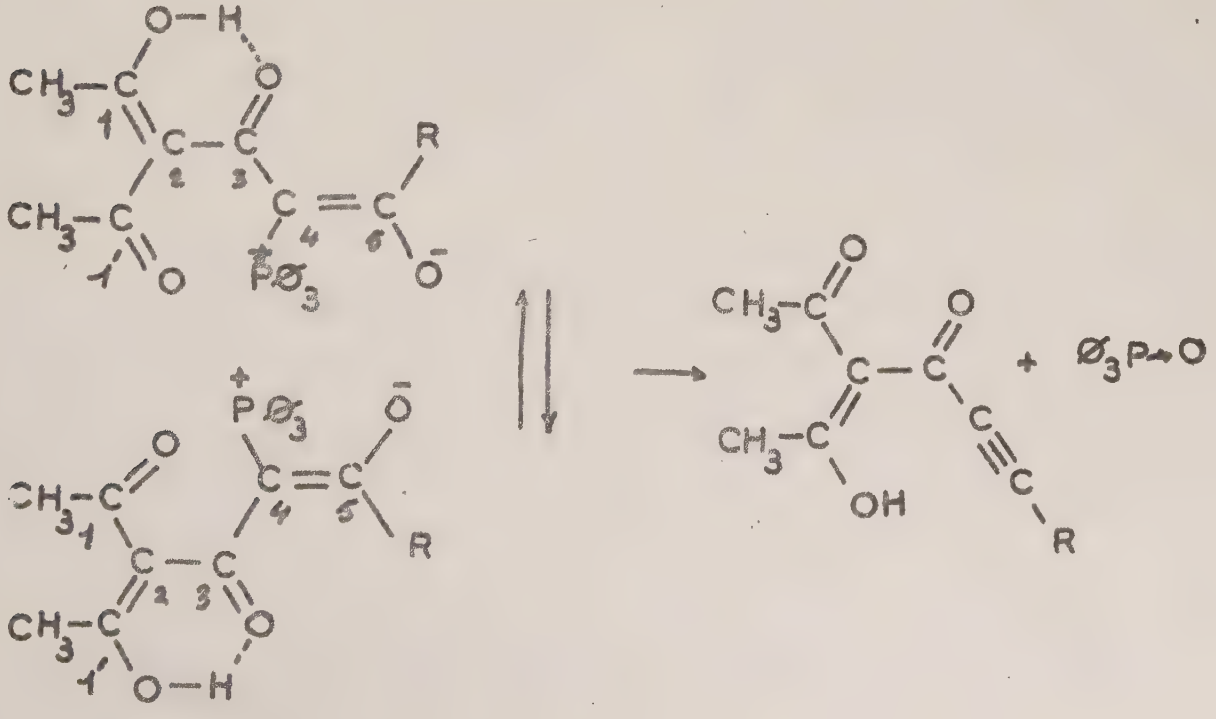
2° R" est un groupement alcoyle (CH_3, $CH_2\emptyset$)

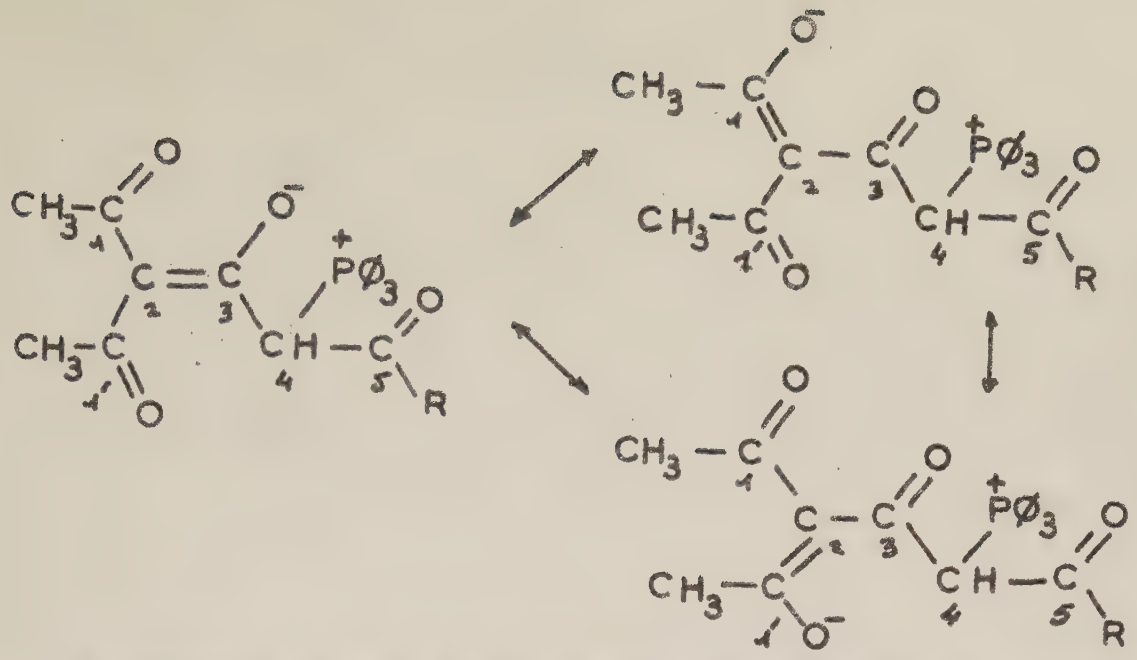
1° - R" : carbonyle

a) R" = $COCH_3$, on n'isole, dans tous les cas, que la pyrone. L'explication suivante peut être avancée :

Envisageons la bétaine 12 où R' = CH_3 et R" = $COCH_3$ sous les formes mésomères limites suivantes :

(*) Le fait que la formation de pyrones soit favorisée lorsque R" = $COCH_3$ ou $CO\emptyset$ pourrait être interprété par une stabilité particulièrement grande d'un système chélaté représenté ci-dessous. En effet une telle stabilisation peut contribuer à la localisation de la charge négative de la bétaine 12 sur l'oxygène en position 5 : ceci pourrait être favorable à la formation d'un acétylénique intermédiaire suivie d'une cyclisation ultérieure.





La symétrie de la molécule implique une répartition plus grande de la charge négative; de ce fait la probabilité d'attaque des ions énolates en 1 ou 1', sur le carbone électrophile 5, est deux fois plus grande que la probabilité d'élimination de $Ø_3P{\to}O$ conduisant aux méthylènepyrannes via la cétone allénique.

b) R" = COØ, la molécule n'est plus symétrique. La répartition de la charge ne l'est plus également. Dans ce cas, la nature du groupement R intervient.

- pour R = CH_3, on obtient la pyrone par suite de la grande réactivité du carbonyle en 5. Le carbone 5 de la bétaine 12 est suffisamment électrophile pour subir l'attaque de l'énolate en position 1; la cyclisation en pyrone devient nettement prépondérante.

- pour R = Ø ou $pBrC_6H_4$, on obtient un mélange de pyrone et de méthylènepyrannes. La réactivité du carbonyle en 5 étant diminuée. Le carbone en position 5 est nettement moins électrophile que pour R = CH_3 (délocalisation de la charge positive par effet mésomère). Les deux évolutions sont alors possibles; il y a compétition entre la cyclisation en pyrone et l'élimination suivant Wittig conduisant à la cétone allénique.

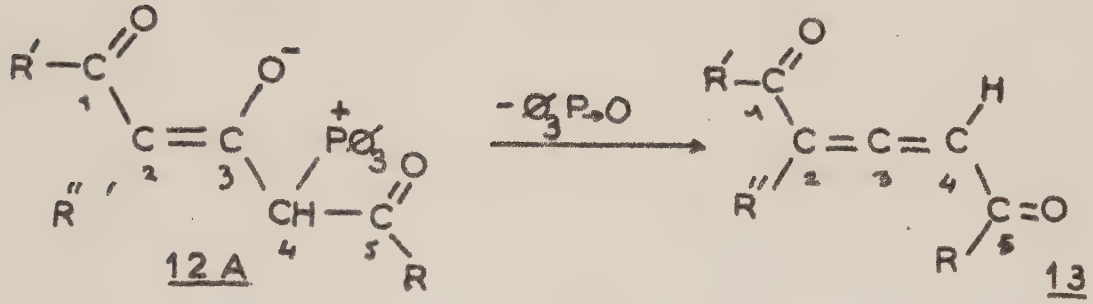
Quand R' = Ø, R" = COØ et R = Ø, bien que la molécule soit symétrique, la réaction conduit à un mélange par suite de la

faible réactivité du carbonyle en 5.

2° - R" : alcoyle

La présence d'un groupement donneur oriente la réaction vers la formation exclusive d'un ou deux méthylènepyrannes isomères.

On conçoit que ce substituant augmente la densité de charge sur l'oxygène en 3; ceci peut être représenté par la forme limite A de la bétaine 12 qui conduit à l'élimination de $\emptyset_3P{\rightarrow}O$.



12 A

13

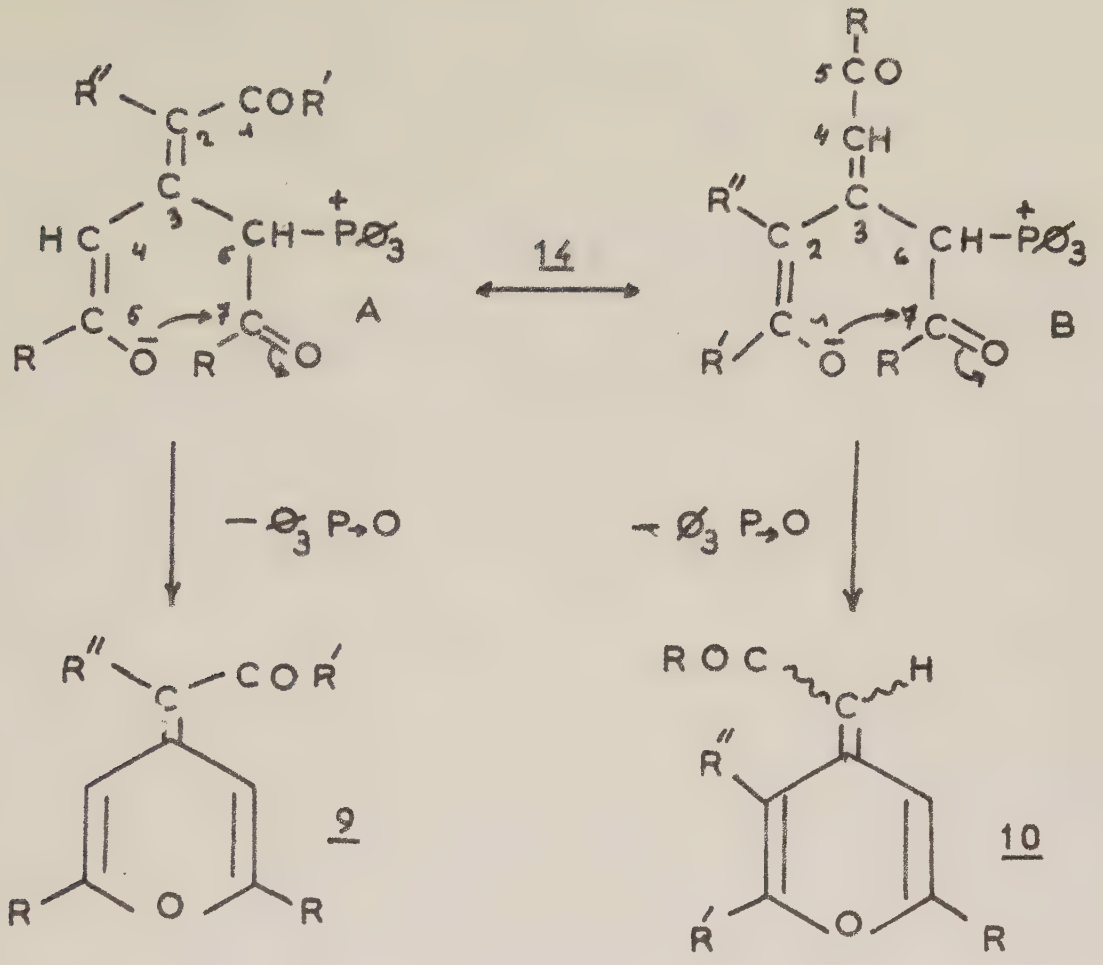
$R'' = CH_3 , CH_2\emptyset$

- Formation des méthylènepyrannes isomères (*)

Si l'on considère la bétaine 14, formée par addition d'une molécule de P-ylure sur la cétone allénique 13, il est plus difficile à ce niveau d'expliquer le rôle joué par les différents substituants en ce qui concerne le sens de la cyclisation.

Cette difficulté peut être due, entre autres, au fait que la première étape de cette réaction (avant l'élimination de $\emptyset_3P{\rightarrow}O$) est réversible.

(*) Nous n'avons pas examiné la stéréochimie des méthylènepyrannes obtenus.



Suivant que la cyclisation résulte de l'attaque du carbonyle en 7 par l'énolate en position 5 (forme A) ou l'énolate en position 1 (forme B), on peut obtenir deux méthylènepyrannes isomères.

- Tableau récapitulatif de formation des méthylènepyrannes isomères

Substituants			Méthylènepyrannes	
R'	R"	R	9 Attaque de l'ion énolate en 5 sur le carbone 7	10 Attaque de l'ion énolate en 1 sur le carbone 7
CH_3	CH_3 $CH_2Ø$	CH_3, Ø $pBrC_6H_4$	+ (uniquement)	0
Ø	CH_3	CH_3, Ø $pBrC_6H_4$	+ (prépondérant)	+
Ø	COØ	Ø	0	+ (uniquement)
CH_3	COØ	Ø	+	+ (prépondérant)

- Influence de R (substituant provenant des P-ylures)

Ce substituant ne semble pas jouer un rôle essentiel.

- Influence de R' (substituant provenant de l'ester)

On constate que R' agit sur le sens de cyclisation. Si R' = CH_3, la réaction évolue surtout dans le sens de l'attaque de l'ion énolate en 5 sur le carbone 7, pour conduire au méthylènepyranne 9.

- Influence de R" (*) (substituant provenant de l'ester)

Ce substituant semble jouer un rôle prépondérant.

(*) Au niveau de cette bétaine, nous n'avons pris en considération que l'explication résultant d'une attaque d'un énolate sur un carbone plus ou moins électrophile, en abandonnant celle faisant intervenir un système β-tricétonique chélaté comportant un énol. En effet ce système est absent dans la bétaine 14.

On peut prévoir deux cas :

a) R" = CH_3 ou $CH_2Ø$. Il y a formation univoque (pour R' = CH_3) ou majoritaire (pour R' = Ø) du pyranne 9 correspondant à l'attaque de l'ion énolate en 5 sur le carbone 7.

b) R" = COØ. Il y a formation univoque (pour R' = R = Ø) ou majoritaire (pour R' = CH_3; R = Ø) du pyranne 10 correspondant à l'attaque de l'ion énolate en 1 sur le carbone 7.

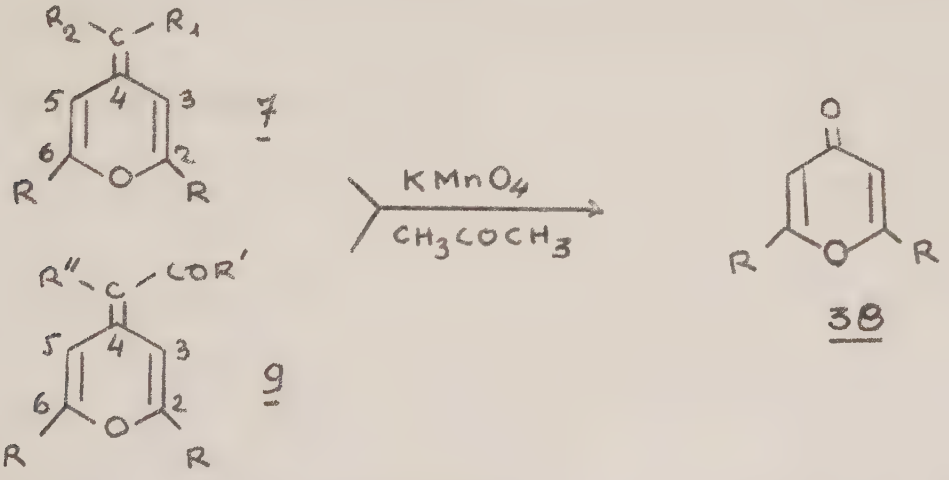
CHAPITRE III

ETUDE DE LA STRUCTURE DES PRODUITS PYRANNIQUES

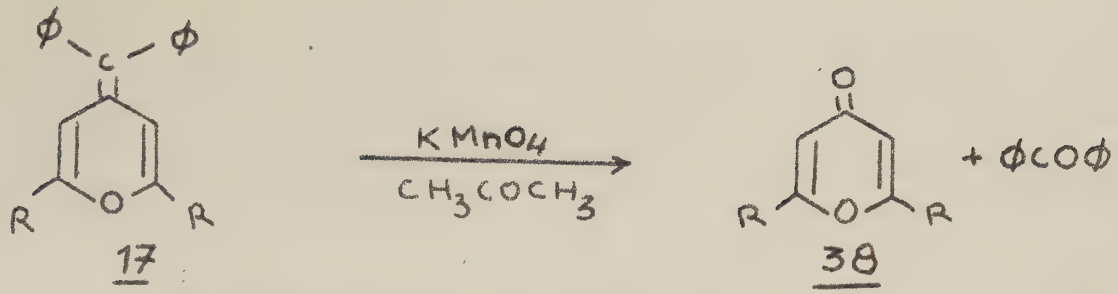
Tous les composés pyranniques isolés ont été identifiés grâce à leurs propriétés spectrales (RMN, IR, UV) et par voie chimique. Pour certains composés connus, nous avons comparé nos résultats à ceux décrits dans la littérature (voir tableaux partie expérimentale).

I - Etude de la structure par voie chimique

Par oxydation ménagée, c'est à dire par le permanganate de potassium en milieu acétonique, les méthylènepyrannes non substitués en positions 3 et 5 sur le cycle 7 et 9, se coupent au niveau de la double liaison juxtanucléaire pour donner la pyrone correspondante 38. Ceci constitue une preuve de la structure du squelette hétérocyclique.

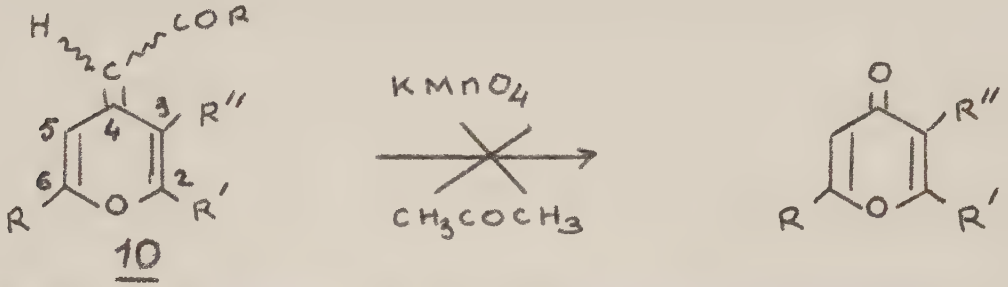


Pour les méthylènepyrannes 17, nous avons mis en évidence à côté de la pyrone, la diphénylcétone (5).



17 38

L'oxydation permanganique des méthylènepyrannes 10, substitués en position 3, ne donne pas la pyrone correspondante, mais souvent une dégradation complète du cycle.



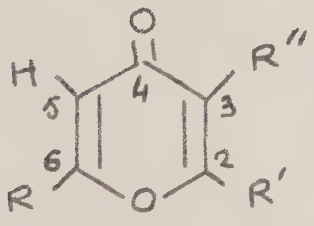
10

II - Etude de la structure par les méthodes spectrométriques

Dans les cas où la voie chimique ne donne pas de renseignements quant au squelette hétérocyclique, nous nous sommes limités à une identification par les méthodes spectrométriques (tableaux partie expérimentale).

A - Etude spectrale RMN

a) pyrones



8

R" = $COCH_3$, COØ

R' = CH_3, Ø

R = CH_3, Ø, $pBrC_6H_4$

Toutes les pyrones isolées 8 sont substituées en position 3 par un groupement carbonyle ($COCH_3$ ou COØ).

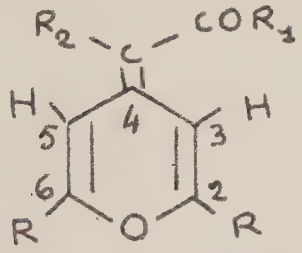
Le proton en position 5 résonne entre 6,15 et 6,25 ppm pour R = CH_3 et entre 6,75 et 6,95 ppm pour R = Ø ou pBr-C_6H_4.

Si la molécule possède plusieurs groupements méthyles, il est difficile d'attribuer les déplacements chimiques respectifs δ CH_3. Cette difficulté d'attribution a été confirmée par HAUSER et Coll. (17).

b) méthylènepyrannes

Au cours de notre travail, nous avons isolé trois types de méthylènepyrannes.

- méthylènepyrannes non substitués ni en 3 ni en 5 de la forme :



R_1 = Ø, CH_3, OEt

R_2 = H, CH_3, CH_2Ø, COOEt

R = CH_3, Ø, pBrC_6H_4

Quand les groupements R_1 et R_2 sont différents, avec R_1 = Ø, CH_3, OEt, le proton en position 3, situé dans le cône d'anisotropie du carbonyle, résonne à champ plus faible que le proton en position 5. Les déplacements chimiques sont respectivement compris entre :

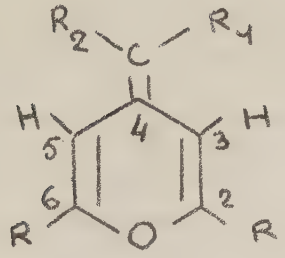
6,65 et 8,70 ppm pour le proton 3
5,65 et 6,70 ppm pour le proton 5

On observe, dans la plupart des cas, un doublet pour ces deux protons : J 3-5 = 2 Hz.

Lorsque R = CH_3, on observe un multiplet pour ces mêmes protons.

Les valeurs de J sont en accord avec les déterminations effectuées pour les pyrones et thiopyrones (J 3-5 = 1,2 à 2 Hz) (18).

- méthylènepyrannes non substitués ni en 3 ni en 5 de la forme :



R = CH_3, Ø

Si $R_1 = R_2 = Ø$, la symétrie de la molécule implique un déplacement unique pour les protons 3 et 5.

δ CH = 5,75 ppm pour R = CH_3

δ CH = 6,65 ppm pour R = Ø

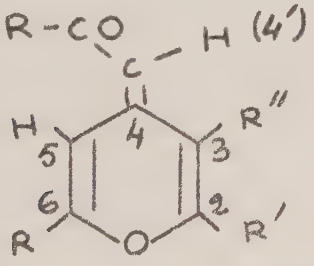
Lorsque R_1 = CN, le proton en position 3 résonne à champ plus fort que le proton en position 5 (effet du CN).

Les déplacements respectifs des deux protons sont de :

$\delta_{(3)}$ = 6,52 ppm

$\delta_{(5)}$ = 6,95 ppm J 3-5 = 2 Hz

- méthylènepyrannes substitués en position 3 de la forme :



R = Ø, CH_3, $pBrC_6H_4$

R' = CH_3, Ø

R" = COØ, CH_3

Lorsque R = Ø ou $pBrC_6H_4$, le proton en position 4' résonne entre 5,80 et 6,35 ppm (s), le proton en position 5 résonne entre 8,35 et 9,10 ppm (s).

Lorsque R = CH_3, les deux protons résonnent à champ légèrement plus fort :

$\delta_{(4')}$ = 5,40 ppm

$\delta_{(5)}$ = 7,90 ppm

B - Etude spectrale en Infra-Rouge

a) pyrones

Les pyrones isolées au cours des réactions, substituées en position 3 par un groupement carbonyle présentent trois vibrations caractéristiques :

- une vibration ν C=O, attribuée au carbonyle en position 3 vers 1690-1695 cm^{-1} pour $COCH_3$
  1670 cm^{-1} pour COØ
- une vibration ν C=O, attribuée au carbonyle pyronique vers 1640-1660 cm^{-1}
- une vibration ν C=C, vers 1610 cm^{-1}

L'attribution de ces bandes caractéristiques est en accord avec les données de la littérature (17, 19).

Remarques : Dans certains cas, les vibrations ν C=O attribuées au carbonyle pyronique et au carbonyle en position 3 sont confondues et l'on observe une bande large vers 1640-1670 cm^{-1}.

b) méthylènepyrannes

En règle générale, pour tous les méthylènepyrannes, on retrouve deux vibrations caractéristiques :

- une bande vers 1635-1665 cm^{-1}
- une bande vers 1585-1615 cm^{-1} que l'on peut attribuer à la vibration ν C=C

Ces observations sont en accord avec les données de la littérature (1, 20).

C - Etude en Ultra-Violet et en Visible

a) pyrones

Les spectres d'absorption U.V. des pyrones 8, effectués dans l'alcool éthylique 95°, comportent une bande caractéristique vers 250-280 nm avec un ε compris entre 4,05 et 4,50. Cette bande se retrouve également dans les pyrones non substituées ni en 3 ni en 5 (ex. : diphényl-2,6 pyrone 254 nm; ε = 4,30) (17).

b) méthylènepyrannes

Les spectres d'absorption sont effectués dans l'alcool éthylique 95° ou l'acétonitrile.

Nous classerons les méthylènepyrannes en deux catégories : ceux provenant des esters β-cétoniques et ceux provenant des autres esters.

- méthylènepyrannes provenant des esters β cétoniques

On observe trois bandes, aux longueurs d'onde suivantes :

385 - 405 nm
285 - 300 nm
245 - 250 nm

ε est compris entre 4,25 et 4,45 pour les 3 bandes

- méthylènepyrannes provenant des autres esters

On observe également trois bandes aux longueurs d'onde suivantes :

325 - 365 nm
285 - 300 nm
250 - 255 nm

ε est compris entre 4,20 et 4,40 pour les 3 bandes

La longueur d'onde de la première bande est essentiellement différente, en effet elle varie suivant la conjugaison imposée par les différents substituants de l'hétérocycle. Ceci peut constituer un critère d'identification de la structure.

CHAPITRE IV

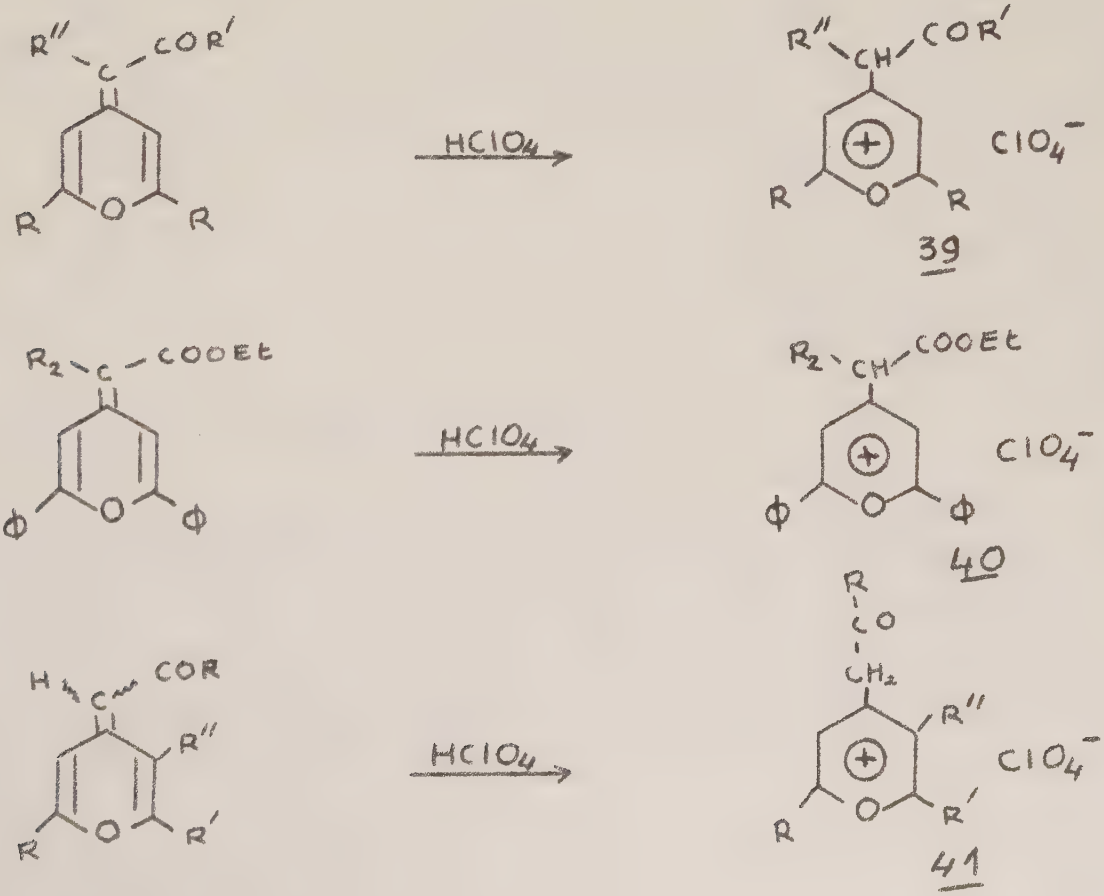
ETUDE DES PROPRIETES CHIMIQUES DES PRODUITS PYRANNIQUES

I - Protonation

a) méthylènepyrannes

Il est connu que sous l'action d'un acide fort, les méthylènepyrannes subissent une protonation pour conduire aux sels de pyrylium correspondants (1). Cette protonation est en général effectuée dans l'alcool 95° ou l'acide acétique suivant la solubilité du pyranne.

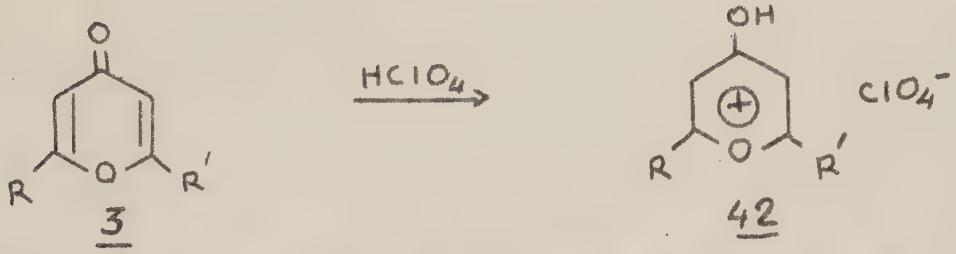
Nous avons ainsi préparé quelques sels de pyrylium 39, 40 et 41, correspondant aux méthylènepyrannes isolés dans nos réactions (voir tableaux 19 à 21 de la partie expérimentale).



39 40 41

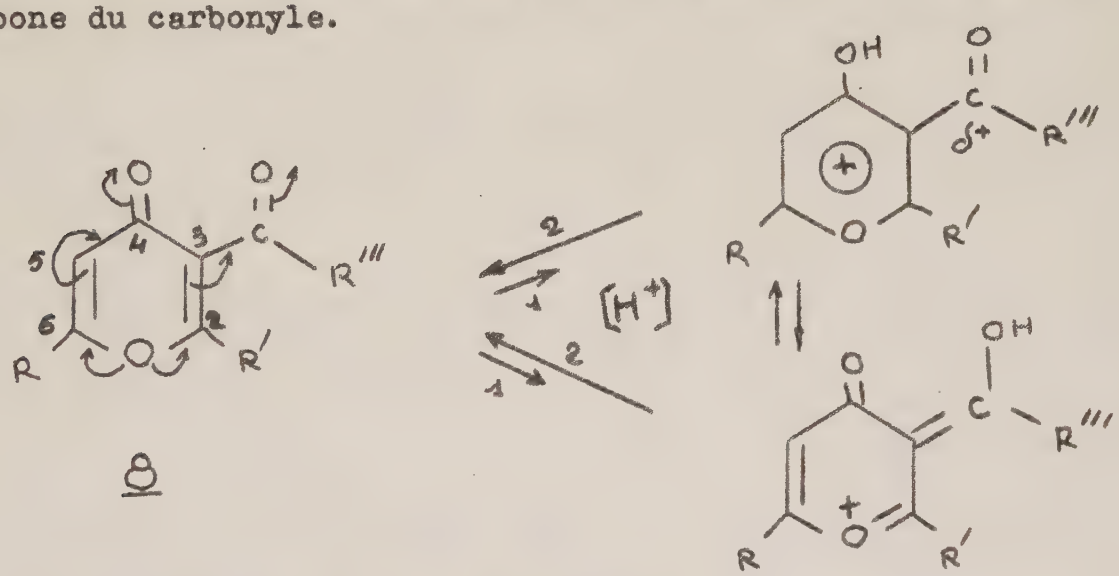
b) pyrones

Il a été montré que les pyrones 3 conduisent dans les mêmes conditions de protonation aux sels d'hydroxy-4 pyrylium 42 (1).



3 42

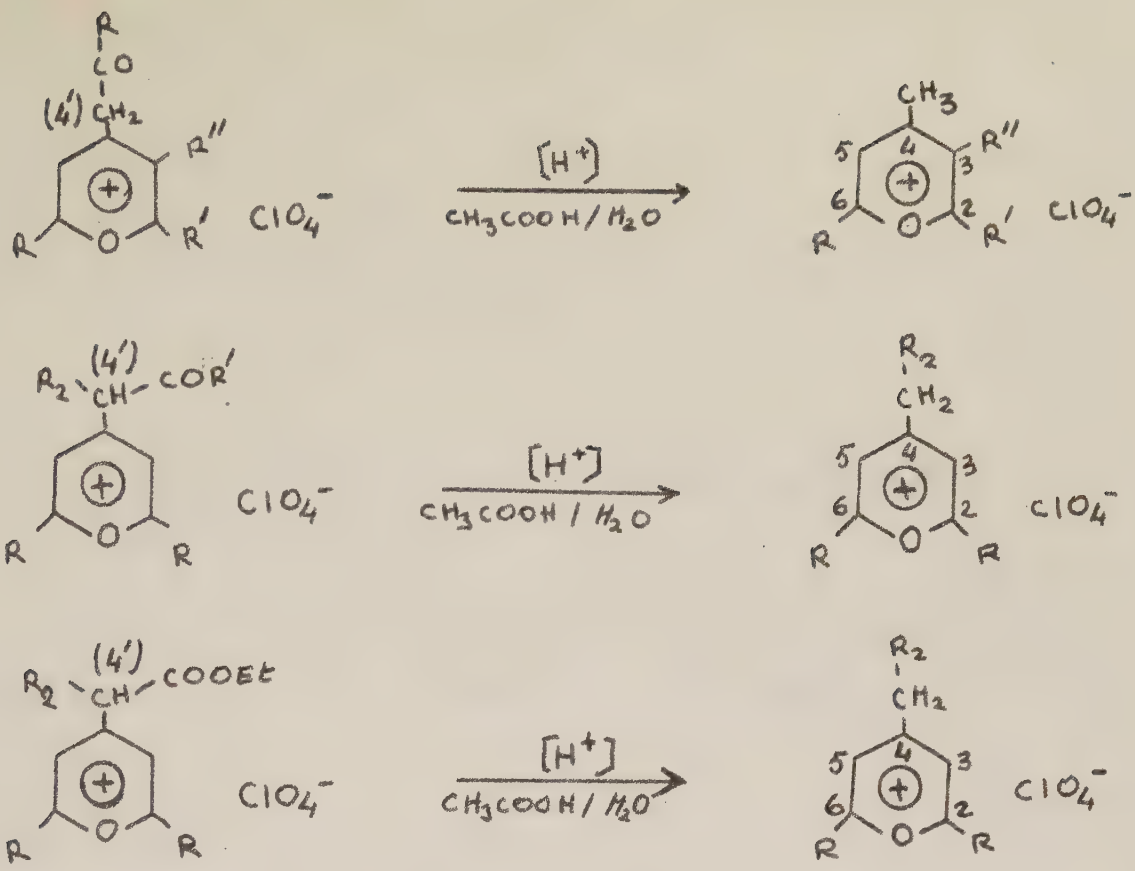
Par contre les pyrones 8, substituées en position 3, ne se protonent pas. La présence d'un groupement carbonyle (R" = COR"') abaisse fortement leur basicité : les équilibres ci-dessous sont probablement déplacés dans le sens 2, en raison de la déstabilisation de la charge positive par la proximité du carbone du carbonyle.



8

II - Dégradation des sels de pyrylium

Si l'on chauffe au reflux de l'acide acétique aqueux (5% d'eau) additionné d'acide perchlorique, un sel de pyrylium comportant au moins un groupement cétonique ou un groupement ester en position 4', pendant 2 à 3 heures, on constate une coupure au niveau du carbonyle et la formation d'un sel de pyrylium alcoylé en position 4.



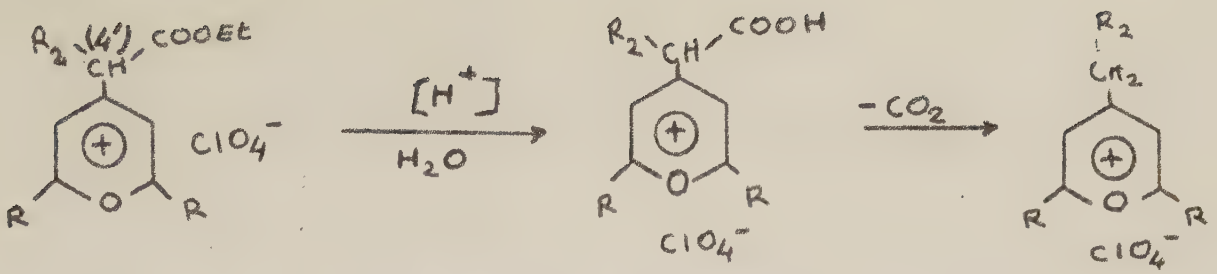
Lorsque R_2 = COØ ou COOEt, on isole le sel de pyrylium 43.

43

Les mécanismes envisagés pour ces coupures sont à rapprocher de ceux admis pour les hydrolyses acides d'esters β-cétoniques ou de β-dicétones (21). Nous envisagerons successivement chaque cas :

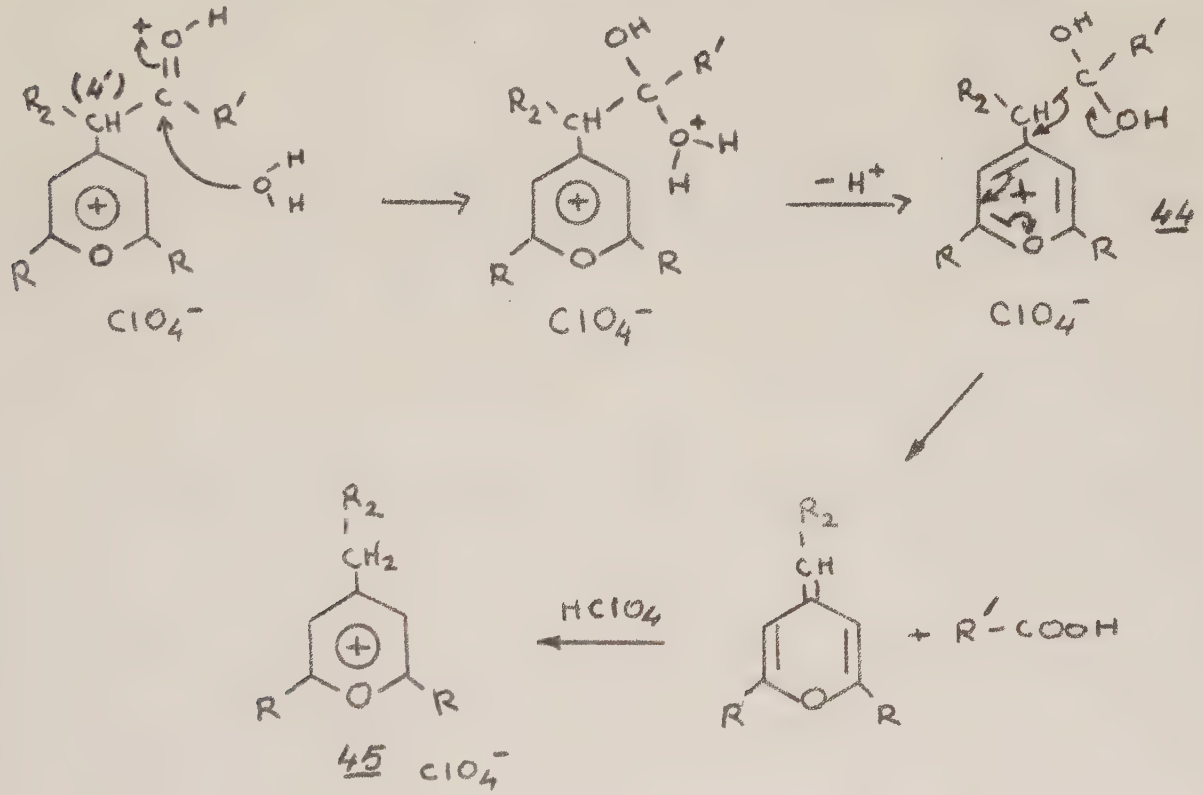
a) Cas des sels de pyrylium comportant une fonction ester en 4'

L'hydrolyse acido-catalysée de la fonction ester est suivie d'une décarboxylation pour donner le sel de pyrylium alcoylé en 4.



b) Cas des sels de pyrylium comportant une fonction cétonique en 4'

L'addition de l'eau sur le carbonyle protoné conduit à l'intermédiaire 44 qui évolue vers la formation d'un méthylènepyranne; lequel se protone en sel de pyrylium 45.



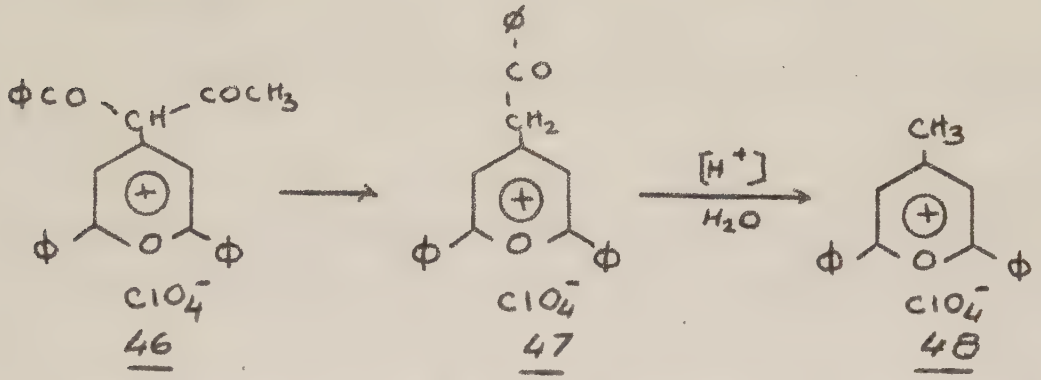
Nous avons montré que ce type de dégradation en milieu acide est une réaction générale; en effet nous l'avons effectuée pour tous les sels de pyrylium comportant un groupement cétonique ou ester en 4'.

J. ANDRIEUX et Coll. ont confirmé ces coupures, en milieu acide, dans la série des sels de benzopyrylium (22).

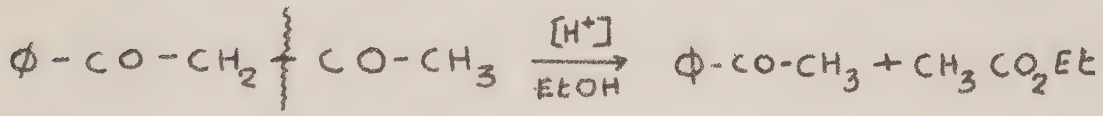
Remarques :

Lorsqu'on recristallise le sel de pyrylium 46, dans l'acide acétique au reflux, additionné de une à deux gouttes d'acide perchlorique 70%, on isole le sel de diphényl-2,6 benzoyl-4 pyrylium 47.

Ce composé traité dans les conditions de dégradation aboutit au sel de diphényl-2,6 méthyl-4 pyrylium 48.



On peut rapprocher ce type de dégradation sélective de celle des β-dicétones (23). En effet, la coupure a généralement lieu du côté du carbonyle le plus électrophile comme le montre le schéma ci-dessous :

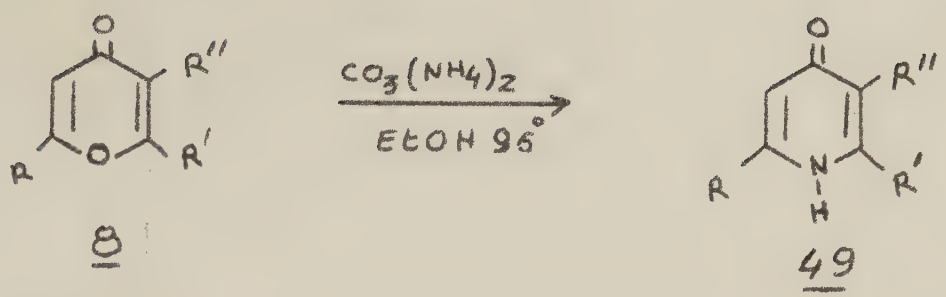


III - Formation d'hétérocyles azotés

a) pyridones

La formation de pyridones à partir de pyrones est une réaction connue (1, 17).

Si l'on chauffe au reflux de l'alcool éthylique 95°, en présence d'un excès de carbonate d'ammonium, une pyrone 8 on obtient une pyridone 49.

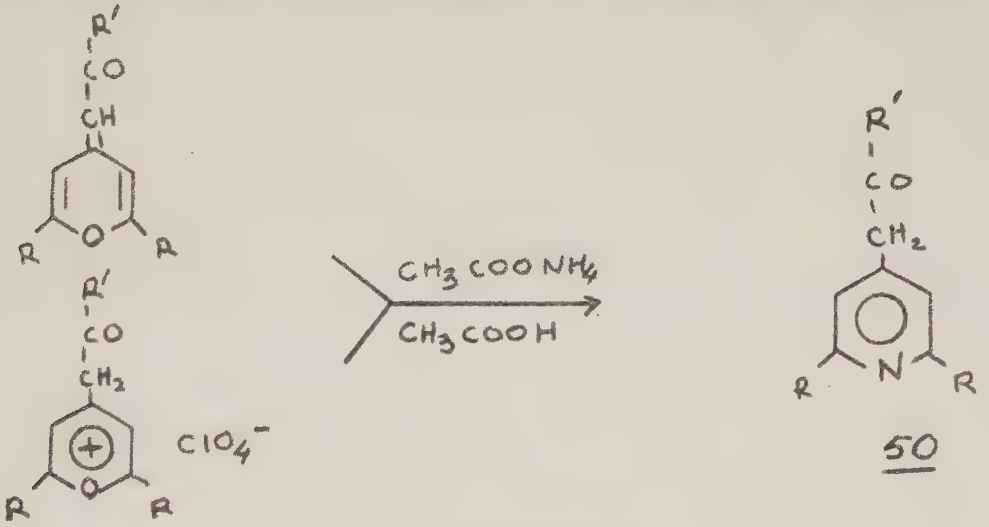


8 49

b) pyridines

La formation de pyridines à partir de méthylènepyrannes a été décrite (1).

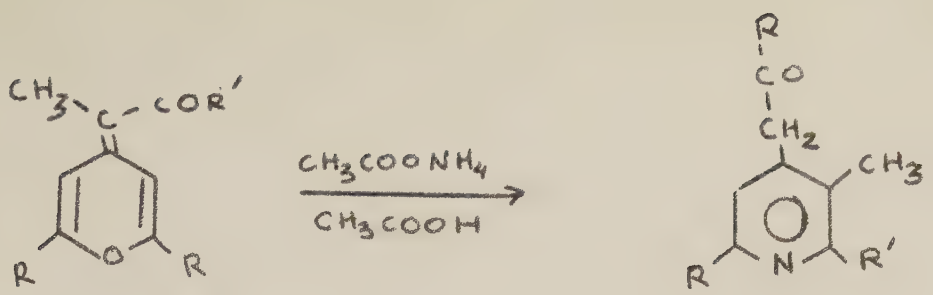
Si l'on chauffe au reflux de l'acide acétique en présence d'un grand excès d'acétate d'ammonium un méthylènepyranne ou son sel de pyrylium correspondant, on isole une pyridine 50.



50

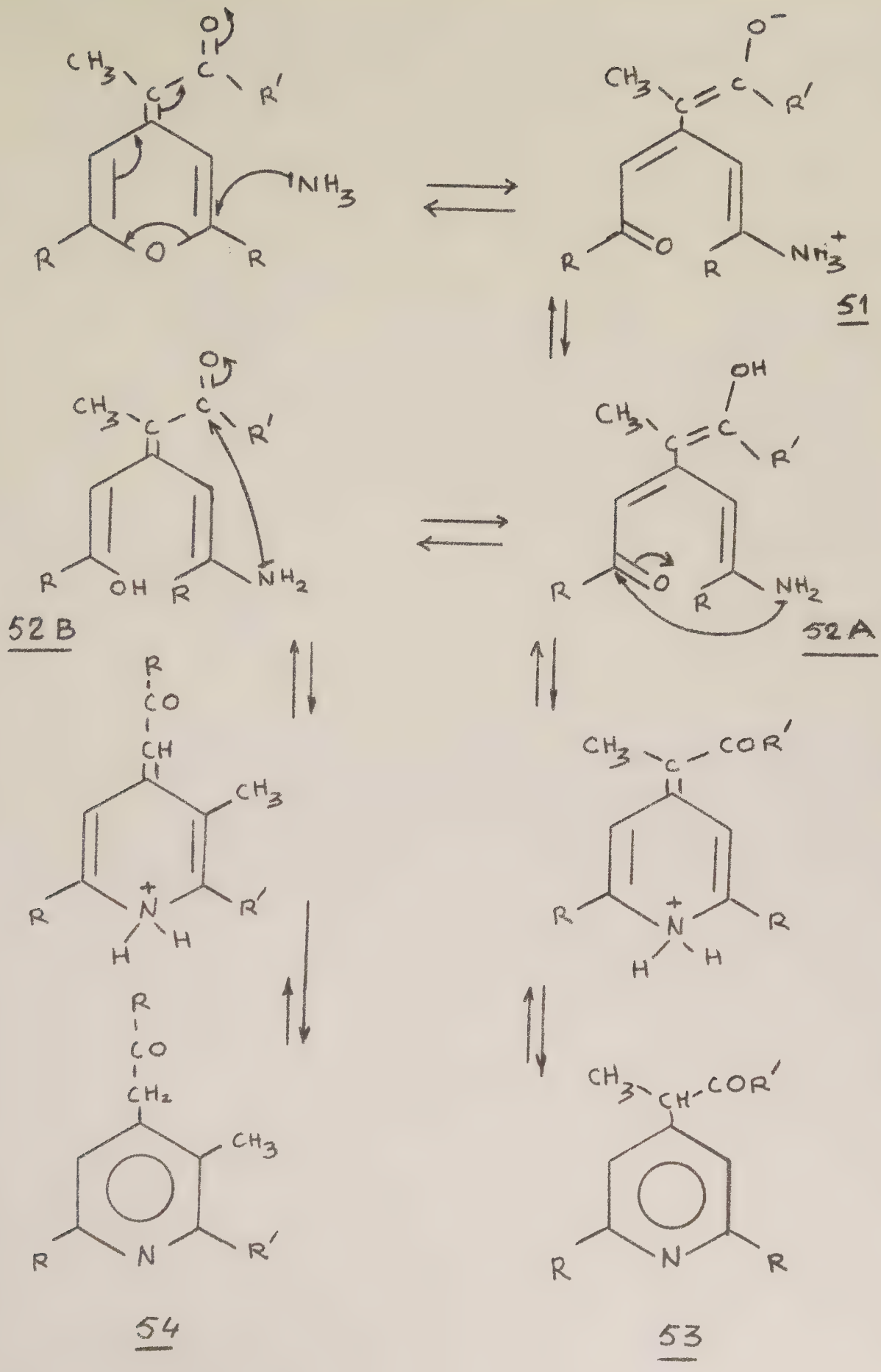
Le remplacement de l'hétéro-élément a été effectué pour un grand nombre de méthylènepyrannes. Cette réaction est souvent accompagnée de transformations profondes du squelette carboné.

Si un méthylènepyranne possède en position 4 un groupement du type $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-COR'$ (avec R' = CH_3 ou Ø), on constate une modification du squelette hétérocyclique.



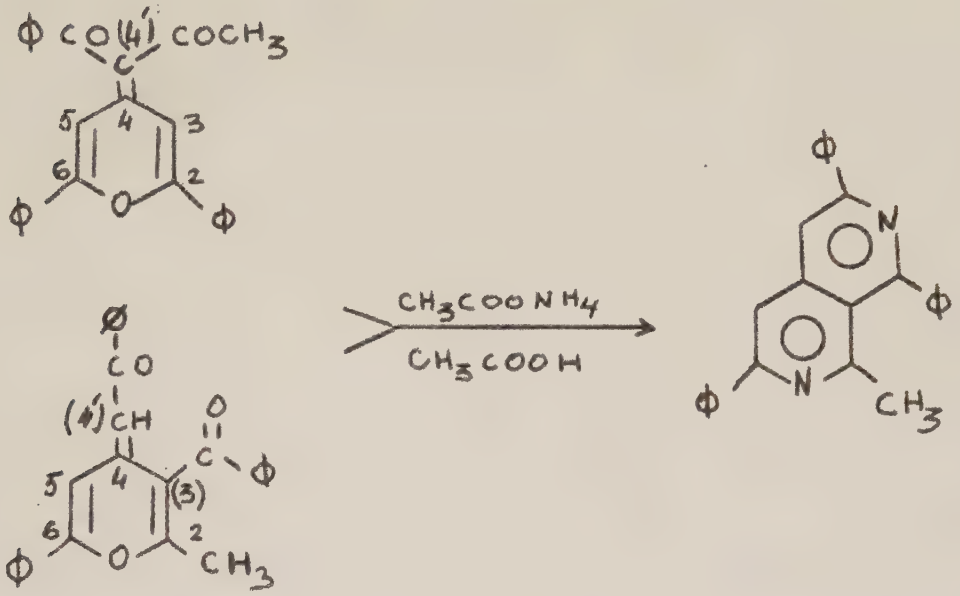
Le passage méthylènepyranne ↔ pyridine s'effectue par ouverture du cycle oxygéné en conduisant à un intermédiaire 51. Les énols tautomères correspondants 52 A et 52 B pourraient conduire aux deux pyridines 53 et 54 suivant le carbonyle attaqué.

En fait nous n'isolons que le composé 54. Il est probable que celui-ci soit thermodynamiquement le plus stable.

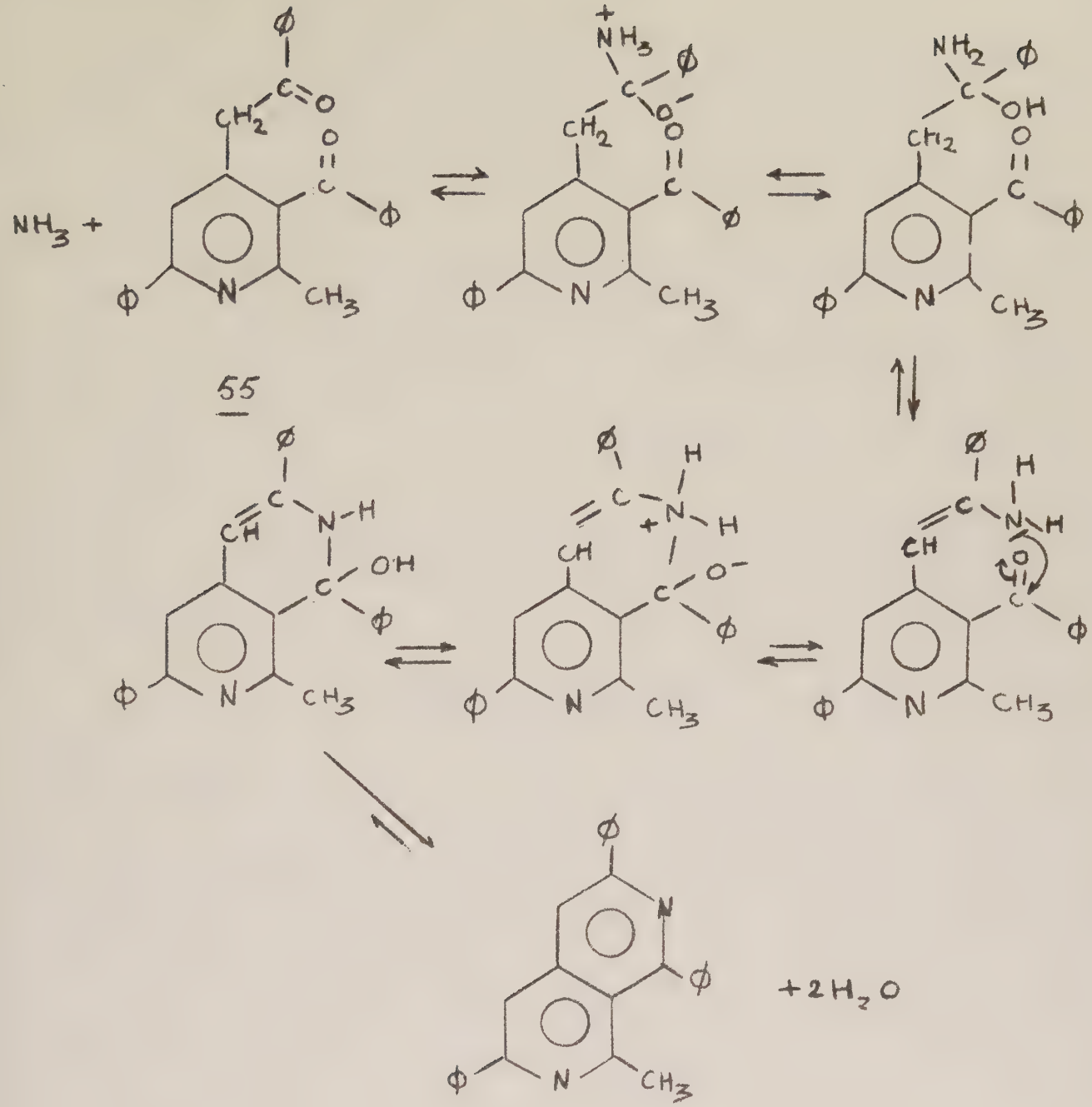

CH3
C
O
R'
NH3
R
O
R
O⁻
NH3⁺
51
OH
NH2
52 B
52 A
CO
CH
CH3
N
H
CH2
54
COR'
CH
53

Si un méthylènepyranne possède deux groupements carbonyles (en position 4', 4' ou 3, 4'), on obtient les 2,7 naphtyridines avec des rendements quasi quantitatifs.

Ce type de composé est peu décrit dans la littérature.



On peut concevoir cette formation en postulant d'abord une ouverture de l'hétérocycle par attaque nucléophile de NH_3 suivant le processus décrit plus haut : on aboutit alors à l'intermédiaire 55. La suite de la réaction pourrait se dérouler suivant le schéma :


NH3 +
55
+2H2O

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés au microscope à platine chauffante Leitz 350.

Les points de fusion instantanés ont été déterminés sur bloc Kofler.

Les spectres infra-rouges ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin-Elmer 157 (en pastilles KBr).

Les spectres électroniques U.V. ont été enregistrés sur un spectrographe Beckmann DB.GT.

Les spectres R.M.N. ont été enregistrés sur un appareil Varian A 60, avec référence T.M.S.

Les Microanalyses ont été effectuées dans le Laboratoire de Microanalyse de l'Université de Paris VI, sous la responsabilité de Monsieur DORME.

I. MATIERES PREMIERES

A) P-ylures 1

Tous les P-ylures employés ont été préparés selon la méthode décrite par RAMIREZ et DERSHOWITZ, en modifiant légèrement les conditions expérimentales (1).

R = Ø	F = 186°C (benzène)
R = $pBrC_6H_4$	F = 200°C (benzène)
R = CH_3	F = 206°C (benzène)

B) Esters

1) diacétyl-acétate d'éthyle. Préparé selon la méthode décrite par W.L. DRAKE, L. SMITH et J.W. WILLIAMS (24).

2) acétylbenzoylacétate d'éthyle. Préparé selon la méthode décrite par R.L. SHRINER, A.G. SCHMIDT et L.J. ROLL (25).

3) dibenzoylacétate d'éthyle. Préparé selon la méthode décrite par P.E. WRIGHT et W.E. Mc EWEN (26).

4) méthylbenzoylacétate d'éthyle. Préparé selon la méthode décrite par HOPE et PERKIN (27).

5) Tous les autres esters employés sont des produits commerciaux. Ils ont été purifiés par distillation et les constantes physiques vérifiées avant usage.

C) Diphénylcétène

Préparé selon la méthode décrite par N.L. DRAKE et J. WILLIAMS (28).

II. DECOMPOSITION THERMIQUE DES ESTERS EN PRESENCE DE P-YLURES

A) Mode opératoire général

0,02 à 0,05 moles d'ester et la quantité double de P-ylure sont chauffées au reflux d'un solvant inerte (50 à 100 cm^3 de xylène, mésitylène ou décaline) durant 1 h.30 à 15 h. suivant les esters (tableaux 1 et 2). On élimine au fur et à mesure de sa formation l'alcool éthylique sous forme d'un azéotrope alcool-solvant inerte. On arrête le chauffage lorsque l'azéotrope ne distille plus. On refroidit et on laisse reposer plusieurs heures.

Dans la majorité des cas, les produits phosphorés moins solubles précipitent. Après essorage et lavage à l'éther des produits phosphorés, le filtrat est évaporé et repris par le minimum de benzène froid. La solution benzénique est chromatographiée sur colonne d'alumine (Produits à chromatographier/Alumine = 1/25 à 1/30).

L'élution, ainsi que la pureté des produits cristallisés obtenus sont contrôlées par chromatographie sur couche mince (plaque Silicagel Merck 0,25 mm - F 254, éluant chloroforme).

Les rendements sont calculés, en produits isolés, par rapport à l'ester de départ.

1) - Produits pyranniques isolés à partir des esters β-cétoniques 5

a) R'-CO-CHR"-COOEt	$Ø_3P=CH-COR$	Produits
acétylbenzoylacétate d'éthyle R' = Ø, R" = $COCH_3$	R = CH_3	8d
dibenzoylacétate d'éthyle R' = Ø, R" = COØ	R = CH_3	8g
diacétylacétate d'éthyle R' = CH_3, R" = $COCH_3$	R = CH_3, Ø, $pBrC_6H_4$	8a, 8b, 8c
méthylacétylacétate d'éthyle R' = CH_3, R" = CH_3 benzylacétylacétate d'éthyle R' = CH_3, R" = $CH_2Ø$	R = CH_3, Ø, $pBrC_6H_4$	9a, 9b, 9c, 9d, 9e

Support : Alumine neutre Prolabo 18-23
Eluant : benzène

b) R'-CO-CHR"-COOEt	$Ø_3P=CH-COR$	Produits
méthylbenzoylacétate d'éthyle R' = Ø, R" = CH_3	R = Ø, $pBrC_6H_4$	9g, 10b 9h, 10c

Support : Alumine acide Fluka type 504 C
Eluant : benzène

c) R'-CO-CHR"-COOEt	$Ø_3P=CH-COR$	Produits
méthylbenzoylacétate d'éthyle R' = Ø, R" = CH_3	R = CH_3	9f, 10a

Support : Alumine neutre Prolabo 18-23
Eluant : benzène

La chromatographie sur colonne ne permet pas de séparer les deux isomères pyranniques.

La phase éluée au benzène est concentrée à 20 cm^3.

Les échantillons purs sont obtenus par chromatographie prépara-

tive sur plaque d'alumine Merck type T (F 254) Eluant : chloroforme.

Les plaques sont activées pendant 1/2 heure à 120°C avant l'emploi.

Les rendements en méthylènepyrannes ont été déterminés par chromatographie en phase gazeuse sur Appareil Varian Série 1400 colonne SE 30 5%, chromosorb W, 1,50 m, 1/8", débit 20 ml/mn, température de la colonne : 205°C.

d) R'-CO-CHR"-COOEt $\quad\quad$ $\emptyset_3P=CH-COR$

dibenzoylacétate d'éthyle

R' = Ø, R" = COØ $\quad\quad$ R = Ø

Support : Alumine acide Fluka Type 504 C

Eluants : - le benzène élue le méthylènepyranne 10f
- le chloroforme élue la pyrone 8h

e) R'-CO-CHR"-COOEt $\quad\quad$ $\emptyset_3P=CH-COR$

acétylbenzoylacétate d'éthyle

R' = CH_3, R" = COØ $\quad\quad$ R = Ø, $pBrC_6H_4$

Support : Alumine neutre Prolabo 18-23

Eluants : - le benzène élue un mélange de deux méthylènepyrannes isomères constituant la solution A
- le chloroforme élue la pyrone 8e ou 8f

La solution A est concentrée à 30 cm^3 environ et chromatographiée sur colonne afin de séparer les deux isomères

Support : Alumine neutre Prolabo 18-23

Eluants : - hexane chloroforme 50-50. On obtient le méthylènepyranne 10d ou 10e
- chloroforme éther 90-10. On obtient le méthylènepyranne 9i ou 9j

2) - Méthylènes pyrannes isolés à partir des esters maloniques et cyanacétique 6

R_1R_2-CHCOOEt	$Ø_3P$=CH-COR	Produits
- malonate d'éthyle		7a, 7b
R_1 = COOEt, R_2 = H	R = CH_3, Ø	
- méthylmalonate d'éthyle		7c, 7d
R_1 = COOEt, R_2 = CH_3	R = CH_3, Ø	
- carboéthoxymalonate d'éthyle		7e
R_1 = COOEt, R_2 = COOEt	R = Ø	
- cyanacétate d'éthyle		7f
R_1 = C≡N, R_2 = H	R = Ø	

Support : Alumine neutre Prolabo 18-23
Eluant : benzène

B) Méthylènepyranne isolé à partir du phénylacétate d'éthyle

10 g de P-ylure R = Ø, (0,026 mole) sont chauffés au reflux dans 15 cm^3 de Ø-CH_2-COOEt (excès) pendant 3 heures environ. Après refroidissement, on chromatographie directement sur alumine neutre Prolabo 18-23 (250 g).

Eluant : benzène

Le diphényl-2,6 benzylidène-4 pyranne 7g est identifié grâce à un échantillon préparé par une autre méthode (1) F = 140°.

C) Méthylènepyranne isolé à partir du diphénylacétate d'éthyle

0,02 mole d'ester et 0,04 mole de P-ylure R = Ø, sont chauffées au bain d'air à 200-210°C pendant 5 h.

Après refroidissement, on dissout dans le minimum de benzène froid et on chromatographie sur Alumine neutre Prolabo 18-23 (250 g).

Eluant : le benzène élue le diphényl-2,6 benzhydrylidène-4 pyranne 17b.

Les constantes physiques des composés pyranniques isolés sont consignées dans les tableaux 4 à 10, et leurs paramètres RMN consignés dans les tableaux 11 à 14.

III. PASSAGE DES HETEROCYCLES OXYGENES AUX HETEROCYCLES AZOTES

A) Pyrone ⟷ pyridone

1 g de pyrone est chauffé au reflux dans 30 cm^3 d'alcool éthylique 95° en présence d'un excès de carbonate d'ammonium, pendant 3 à 4 heures. Après refroidissement, la solution alcoolique est évaporée à sec et le résidu repris par le minimum de solvant de cristallisation. Les rendements sont sensiblement quantitatifs.

B) Méthylènepyranne ou sel de pyrylium ⟷ pyridine (ou 2,7 naphtyridine)

1 g de pyranne ou de sel de pyrylium est chauffé au reflux dans 50 cm^3 d'acide acétique en présence d'un excès d'acétate d'ammonium jusqu'à décoloration de la solution (de 4 à 20 h.).

Après refroidissement, on jette sur 100 cm^3 d'eau froide et on extrait plusieurs fois au chloroforme. La phase chloroformique est séchée sur tamis moléculaire et concentrée à 20 cm^3 environ, puis passée sur une colonne d'alumine neutre Prolabo 18-23 (50 g).

Eluant : chloroforme

Après évaporation de la phase d'élution, le résidu est recristallisé dans un solvant approprié. Les rendements sont sensiblement quantitatifs.

Les constantes physiques des hétérocycles azotés sont reproduites dans les tableaux 15 à 18.

IV. OXYDATION PERMANGANIQUE DES METHYLENEPYRANNES 7 ET 9

L'oxydation du méthylènepyranne par le permanganate de potassium pulvérisé est effectuéeà froid, en solution acétonique. Elle est contrôlée par chromatographie sur plaques d'alumine Merck 254 Type T activées au préalable à l'étuve à 120°C pendant 15 mn.

TABLEAU 4

COMPOSES PYRANNIQUES	Formule brute	F° C Solvant	ANALYSES % Calc./Trvé. C	H	Br	I.R. pastille KBr cm^{-1} bandes caractéristiques	U.V. EtOH 95° λ_{max} nm - log ε
8a	$C_9H_{10}O_3$	56,5 pentane lit.(29) 56-57	65,11	6,07		1620 1660 1695	248 4,02
			64,88	6,11			
8b	$C_{14}H_{12}O_3$	147-147,5 cyclohexane lit.(17) 147-148	73,68	5,30		1610 1650 1690 lit.(17) 1620-1660-1700	267 4,27 lit. (17) 268 4,32
			73,67	6,02			
8c	$C_{14}H_{11}O_3Br$	162-162,5 CH_3OH	54,75	3,61	26,02	1620 1650 1695	279 4,39
			54,94	4,08	25,52		
8d	$C_{14}H_{12}O_3$	98 cyclohexane lit.(30) 98	73,60	5,30		1650	250
			72,36	5,61			

TABLEAU 5

COMPOSES PYRANNIQUES	Formule brute	F° C Solvant	ANALYSES % Calc./Trvé. C	H	Br	I.R. pastille KBr cm^{-1} bandes caractéristiques	U.V. EtOH 95° λ_{max} nm - log ε
8e	$C_{19}H_{14}O_3$	153 cyclohexane + EtOH 95° lit. (17) 155-155,5	78,60	4,85		1610	265
			78,65	5,10		1650	lit.(17) 266
8f	$C_{19}H_{13}O_3Br$	194 EtOH	61,81	3,55	21,65	1610	
			61,91	3,67	21,87	1640 - 1660	
8g	$C_{19}H_{14}O_3$	128 cyclohexane + EtOH 95°	78,60	4,87		1620 1655 1670	
			78,78	4,85			
8h	$C_{24}H_{26}O_3$	193 EtOH 95°	81,79	4,58		1620 1640 1670	260
			81,86	4,50			

TABLEAU 6

COMPOSES PYRANNIQUES	Formule brute	F° C Solvant	ANALYSES % Calc./Trvé. C	H	Br	I.R. pastille KBr cm^{-1} bandes caractéristiques	U.V. CH_3CN λ_{max} nm - log ε	
9b	$C_{21}H_{18}O_2$	155 CH_3OH	83,42	6,01		1610	245	
							288	
			83,24	6,22		1655	382	4,29
9c	$C_{21}H_{16}O_2Br_2$	216 EtOH 95° + ØH	54,81	3,51	34,75	1620	255	
							297	
			54,98	3,62	35,08	1650	382	4,46
9d	$C_{27}H_{22}O_2$	134 EtOH 95°	85,68	5,86		1610	245	
							300	
			85,45	6,19		1650	386	4,39
9e	$C_{27}H_{20}O_2Br_2$	221 CH_3COOH	60,46	3,76	29,81	1630	255	
							303	
			60,17	3,92	30,09	1660	386	4,37

TABLEAU 7

COMPOSES PYRANNIQUES	Formule brute	F° C Solvant	ANALYSES % Calc./Trvé. C	H	Br	I.R. pastille KBr cm^{-1} bandes caractéristiques	U.V. CH_3CN λ_{max} nm - log ε
9g	$C_{26}H_{20}O_2$	132 EtOH 95°	85,45	5,79		1660	250 287 397
			85,38	5,63			
9h	$C_{26}H_{18}O_2Br_2$	193 EtOH 95°	59,80	3,48	30,63	1620	
			59,96	3,45	30,68	1660	
9i	$C_{27}H_{20}O_3$	172 EtOH 95°	82,62	5,14		1620 - 1660	250 4,35 312 4,23 404 4,33
			82,94	5,48			
9j	$C_{27}H_{18}O_3Br_2$	195 EtOH 95°	58,93	3,30	29,05	1620 1640	
			59,13	3,32	28,90	1660	

TABLEAU 8

COMPOSES PYRANNIQUES	Formule brute	F° C Solvant	ANALYSES % Calc./Trvé. C	H	Br	I.R. pastille KBr cm^{-1} bandes caractéristiques	U.V. CH_3CN λ_{max} nm - log ε
10b	$C_{26}H_{20}O_2$	172 EtOH 95°	85,45	5,79		1660	242 292 405
			85,32	5,64			
10d	$C_{27}H_{20}O_3$	175 EtOH 95°	82,62	5,14		1660	242 4,37 284 4,31 392 4,36
			82,47	5,03			
10e	$C_{27}H_{18}O_3Br_2$	232 CH_3COOH	58,93	3,30	29,05	1610	
			59,06	3,37	29,16	1650	
10f	$C_{32}H_{22}O_3$	192 EtOH 95°	84,56	4,88		1648	255 4,43 290(épaulement)
			84,88	5,55		1665	394 4,38

TABLEAU 9

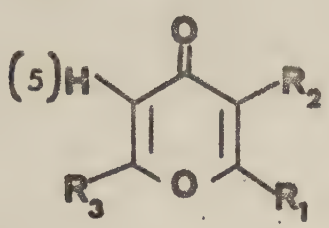
COMPOSES PYRANNIQUES	Formule brute	F° C Solvant	ANALYSES % Calc./Trvé. C	H	I.R. pastille KBr cm^{-1} bandes caractéristiques	U.V. EtOH 95° λ_{max} nm - log ε
7a	$C_{11}H_{14}O_3$	58,5 pentane	68,00	7,26	1575 1615 1650 1698	325 4,36
			68,06	7,36		
7b	$C_{21}H_{18}O_3$	104,5 EtOH + H_2O (1/1) lit.(20) 104,5-105	79,22	5,70	1568 1580 1648 1692	255-266 4,22 297 4,27 359 4,40 lit.(20) 255, 262 288, 351
			79,10	5,78	lit.(20) 1560, 1585 1640, 1685 $CHCl_3$	
7c	$C_{12}H_{16}O_3$	72,5 pentane	69,21	7,74	1555 1610 1650 1698	331 4,32
			69,08	7,82		
7d	$C_{22}H_{20}O_3$	113 cyclohexane	79,48	6,07	1555 1585 1648 1680	270 4,18 292 4,20 364 4,34
			79,39	6,13		

TABLEAU 10

COMPOSES PYRANNIQUES	Formule brute	F° C Solvant	ANALYSES % Calc./Trvé. C	H	N	I.R. pastille KBr cm^{-1} bandes caractéristiques	U.V. CH_3CN λ_{max} nm - log ε
7e	$C_{24}H_{22}O_5$	110 EtOH 95°	73,83 74,07	5,68 6,10		1645 1685 1705	255 300 365
7f	$C_{19}H_{13}ON$	150 EtOH 95° lit.(31) 145-150	84,11 84,67	4,84 5,01	5,17 5,25	1660 ν C≡N 2200	250 260 285 340 lit.(31) 253, 261 288,341
17a	$C_{20}H_{18}O$	126-127 EtOH 95° lit.(32) 126-127				1680	320
17b	$C_{30}H_{22}O$	194 EtOH 95° lit.(33) 193-194				1660	250 357

TABLEAU II

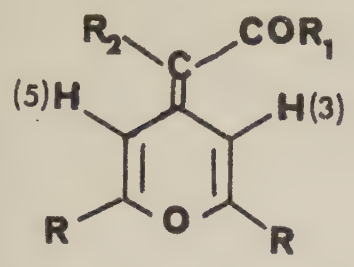
Paramètres RMN des pyrones



$CDCl_3$
$\delta\ 10^6 (\pm 0{,}05)$

R_1	R_2	R_3	δCH_3 (singulet)	$\delta(5)$ (singulet)
CH_3	$COCH_3$	CH_3	2,28 2,36 2,54	6,14
CH_3	$COCH_3$	Ø	2,50 2,60 lit(17) 2,50 2,60	6,78 lit(17) 6,76
CH_3	$COCH_3$	$pBrC_6H_4$	2,49 2,59	6,74
CH_3	COØ	CH_3	2,20 2,30	6,16
CH_3	COØ	Ø	2,33 lit(17) 2,35	6,80 lit(17) 6,80
CH_3	COØ	$pBrC_6H_4$	2,34	6,78
Ø	COØ	Ø	—	6,92
Ø	COØ	CH_3	2,39	6,24

TABLEAU 12



Paramètres RMN des méthylènepyrannes

$CDCl_3$

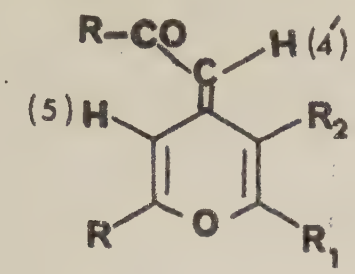
$\delta\ 10^6 (\pm\ 0{,}05)$

$R_1 = OCH_2CH_3$

R	R_1	R_2	δ CH_3	δ(3)	δ(5)	δ(R_2)	δCH_2	δCH_3
Ø	CH_3	CH_3	2,04 2,28	8,45	6,55			
CH_3	CH_3	CH_3	1,90 2,08 2,10 2,24	7,63	5,84			
Ø	Ø	CH_3	2,10		6,70			
CH_3	Ø	CH_3	1,90 1,94 2,09	6,66	5,86			
$pBrC_6H_4$	Ø	CH_3	2,10	7,26	6,65			
Ø	CH_3	$CH_2Ø$	2,25	8,68	6,62	3,96		
Ø	Ø	$COCH_3$	2,06	8,75	6,72			
$pBrC_6H_4$	Ø	$COCH_3$	2,02	8,65	6,65			
Ø	OCH_2CH_3	H		8,24* 8,29	6,44* 6,40	5,26* 5,22	4,21	1,31
CH_3	OCH_2CH_3	H	2 2,06	7,31	5,66	4,89	4,09	1,24
Ø	OCH_2CH_3	CH_3		8,34	6,56	1,94	4,15	1,25
CH_3	OCH_2CH_3	CH_3	1,95	7,35	5,75	1,75	4,05	1,18
Ø	OCH_2CH_3	Ø		8,46	6,36		4,18	1,19

* Litt. (20)

TABLEAU 13



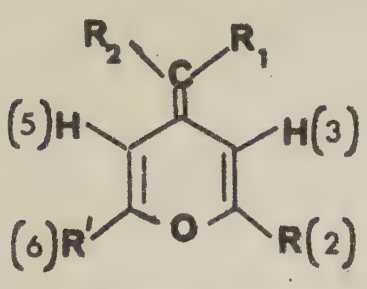
Paramètres RMN des méthylènepyrannes

$CDCl_3$

$\delta\ 10^6 (\pm 0,05)$

R	R_1	R_2	$\delta\ CH_3$			$\delta(4')$	$\delta(5)$
Ø	Ø	CH_3	2,10			6,34	9,10
CH_3	Ø	CH_3	1,88	2,08	2,17	5,38	7,92
Ø	CH_3	COØ	2,18			5,92	8,95
$pBrC_6H_4$	CH_3	COØ	2,16			5,80	8,80
$pBrC_6H_4$	Ø	CH_3	2,10			6,31	9
Ø	Ø	COØ	—			6,18	9,03

TABLEAU 14



Paramètres RMN des méthylènepyrannes

$CDCl_3$

$\delta\ 10^6 (\pm\ 0{,}05)$

R	R'	R_1	R_2	CH_3 δ(2)	CH_3 δ(6)	CH δ(3)	CH δ(5)	CH δR_2
Ø	Ø	CN	H			6,52	6,93	4,54
Ø	Ø	Ø	Ø			6,64		
CH_3	CH_3	Ø	Ø	1,84		5,75		
CH_3	Ø	Ø	Ø	1,98		5,78	6,48	

Eluant : benzène-acétone 80-20

Les produits d'oxydation sont identifiés par comparaison à des échantillons purs de pyrones.

V. FORMATION DES SELS DE PYRYLIUM

1 g de méthylènepyranne est dissous dans le minimum d'alcool ou d'acide acétique suivant la solubilité. On ajoute goutte à goutte en agitant un excès d'acide perchlorique concentré 70% (2 cm^3). L'agitation est maintenue 1/4 d'heure. Le sel de pyrylium obtenu est filtré, lavé avec le minimum d'éther et cristallisé dans un solvant adéquat. Les rendements sont quantitatifs.

Les constantes physiques des sels de pyrylium sont rassemblées dans les tableaux 19 à 21.

VI. DEGRADATION DES SELS DE PYRYLIUM ET FORMATION DE SELS DE PYRYLIUM ALCOYLES EN -4

1 g de sel de pyrylium est chauffé au reflux de 40 cm^3 d'acide acétique aqueux (90-10), additionnés de 2 cm^3 d'acide perchlorique 70% pendant 4 heures environ.

Après refroidissement, le sel de pyrylium alcoylé en 4 est filtré et cristallisé dans un solvant adéquat.

Dans la majorité des cas, les sels de pyrylium alcoylés en 4 obtenus sont décrits dans la littérature et ont pu être identifiés grâce à leurs spectres IR et RMN.

Dans le tableau 22 sont groupées les constantes physiques et paramètres RMN de nouveaux sels de pyrylium alcoylés en position 4.

VII. REACTION ENTRE $Ø_3P=CH-COR$ et $\begin{matrix} Ø \\ Ø \end{matrix}\!\!>C=C=O$

A) à température ambiante - Formation des cétones alléniques

benzoyl-1, diphényl-3,3 allène 34b
acétyl-1, diphényl-3,3 allène 34a

0,02 moles de diphénylcétène sont dissoutes dans 50 cm^3 de chlorure de méthylène sec. On additionne peu à peu, en agitant, 0,02 molesde P-ylure. La réaction est légèrement exothermique. On

TABLEAU 15

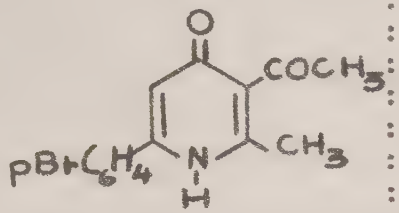
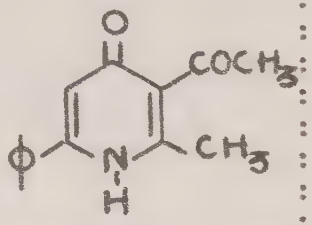
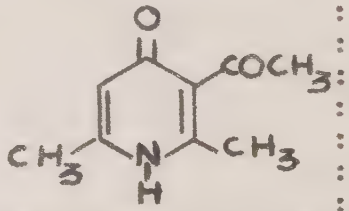
HETEROCYCLES AZOTES	Formule brute	F° C Solvant	ANALYSES % Calc./Trvé.				U.V. EtOH 95° λ_{max} nm - log ε
			C	H	N	Br	
	$C_{14}H_{12}O_2NBr$	251,5 CH_3COCH_3	54,92 54,54	3,95 4,36	4,58 4,59	26,10 26,38	257 4,50
	$C_{14}H_{13}O_2N$	214 CH_3COCH_3 lit. (17) 214-214,5	73,99 73,60	5,76 6,20	6,16 6,42		251 4,48 lit. (17) 250 4,50
	$C_9H_{11}O_2N$	241,5-242 CH_3COOEt lit. (34) 226-228,5	65,43 64,96	6,71 6,87	8,48 8,52		259 4,05

TABLEAU 16

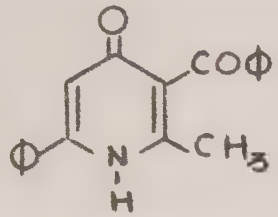
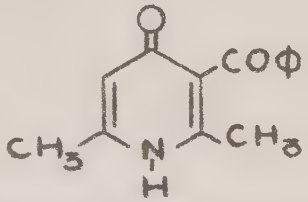
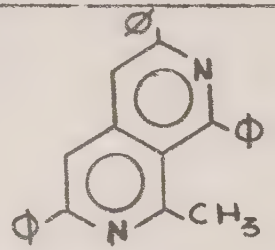
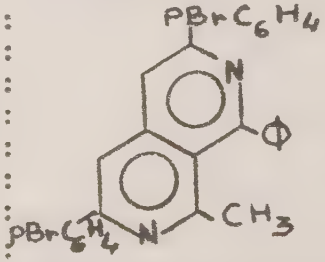
HETEROCYCLES AZOTES	Formule brute	F° C Solvant	ANALYSES % Calc./Trvé. C	H	N	Br
	$C_{19}H_{15}O_2N$	272 cyclohexane lit.(17) 267-269	78,85 78,92	5,22 5,50	4,84 4,63	
	$C_{14}H_{13}O_2N$	260 cyclohexane	73,99 73,89	5,77 5,73	6,16 6,26	
	$C_{27}H_{20}N_2$	154 EtOH 95°	87,07 86,90	5,41 5,43	7,52 7,40	
	$C_{27}H_{18}N_2Br_2$	267 CH_3COOH	61,15 61,30	3,42 3,50	5,29 5,43	30,14 30,22

TABLEAU 17

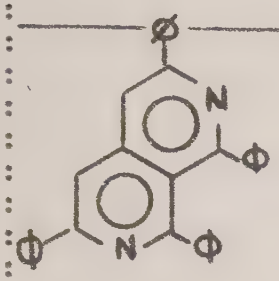
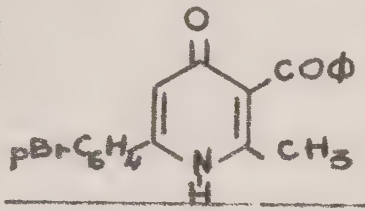
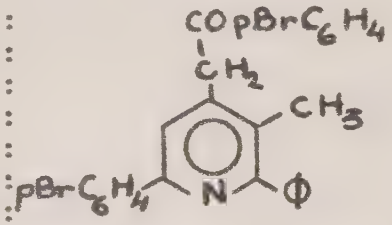
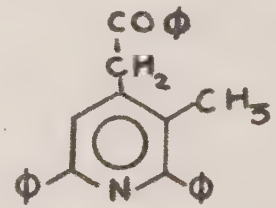
HETEROCYCLES AZOTES	Formule brute	F° C / Solvant	ANALYSES % Calc./Trvé. C	H	N	Br	PARAMETRES RMN $CDCl_3$ $\delta\ 10^6$ ($\pm$ 0,05)
	$C_{32}H_{22}N_2$	231	88,45	5,11	6,46		
		CH_3COOH	88,33	5,35	6,45		
	$C_{19}H_{14}O_2NBr$	314	61,98	3,83	3,81	21,71	
		EtOH 95°	62,36	4,09	3,93	21,90	
	$C_{26}H_{19}ONBr_2$	162	59,90	3,68	2,69	30,66	δ_{CH_3} = 2,19
		cyclohexane	60,21	3,91	2,70	30,83	δ_{CH_2} = 4,32
	$C_{26}H_{21}ON$	120	85,90	5,83	3,85		δ_{CH_3} = 2,21
		cyclohexane	85,77	6,33	4,05		δ_{CH_2} = 4,38

TABLEAU 18

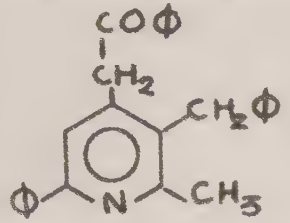
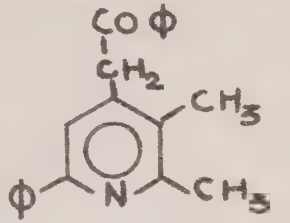
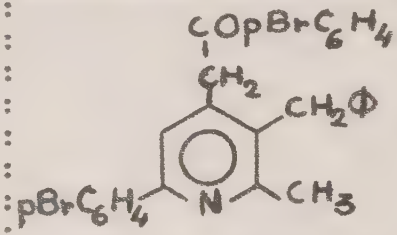
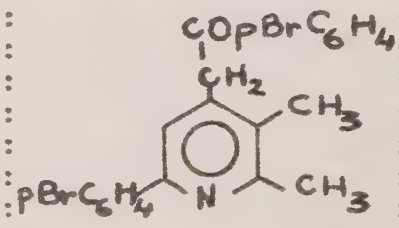
HETEROCYCLES AZOTES	Formule brute	F° C Solvant	ANALYSES % Calc./Trvé. C	H	N	Br	PARAMETRES RMN $CDCl_3$ $\delta\ 10^6$ (± 0,05)
	$C_{27}H_{23}ON$	162 EtOH 95° + ØH	85,90 / 85,60	6,14 / 6,27	3,72 / 3,66		δ_{CH_3} = 2,68 ; δ_{CH_2} = 4,15 - 4,34
	$C_{21}H_{19}ON$	164 cyclohexane + ØH	83,67 / 83,73	6,35 / 6,58	4,65 / 4,87		δ_{CH_3} = 2,24 - 2,68 ; δ_{CH_2} = 4,40
	$C_{27}H_{21}ONBr_2$	152 EtOH 95°	60,58 / 60,02	3,96 / 3,93	2,62 / 2,60	29,82 / 30,21	
	$C_{21}H_{17}ONBr_2$	161 EtOH 95°	54,93 / 54,69	3,73 / 4,09	3,05 / 3,49	34,81 / 34,57	

TABLEAU 19

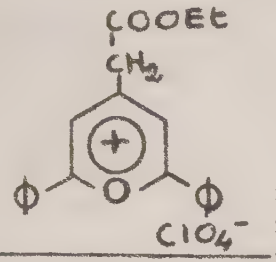
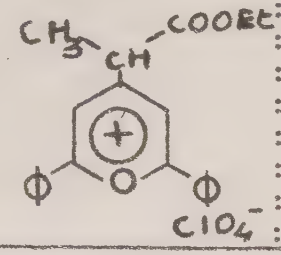
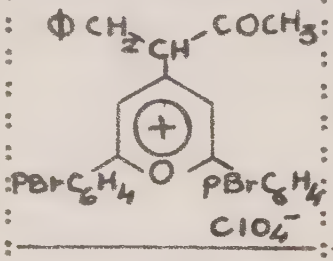
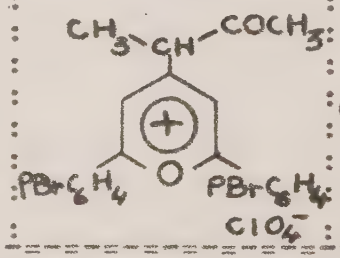
SELS DE PYRYLIUM	Formule brute	F° C (Kofler) Solvant	ANALYSES % Calc./Trvé. C	H	Br	Cl	U.V. CH_3CN λ_{max} nm
	$C_{21}H_{19}O_7Cl$	200	60,21	4,57		8,46	
		CH_3COOH	59,77	4,53		8,53	
	$C_{22}H_{21}O_7Cl$	185	61,04	4,89		8,19	
		CH_3COOH	60,90	5,06		8,28	
	$C_{27}H_{21}O_6Br_2Cl$	260 décomp. = 240 CH_3COOH + NO_2CH_3	50,92	3,33	25,10	5,57	258 318 348 (épaulement) 403
			51,24	3,73	25,66	5,70	
	$C_{21}H_{17}O_6Br_2Cl$	décomp. = 235 CH_3COOH + NO_2CH_3	45,00	3,06	28,47	6,33	254 290 403
			45,21	3,45	28,44	6,21	

TABLEAU 20

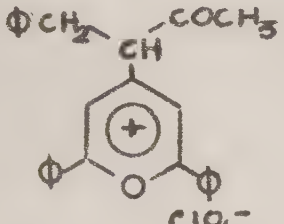
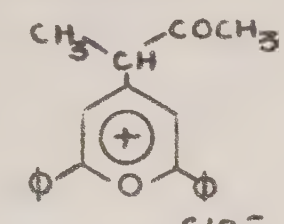
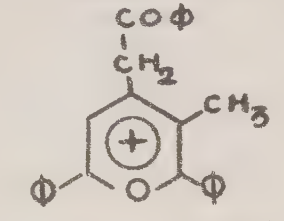
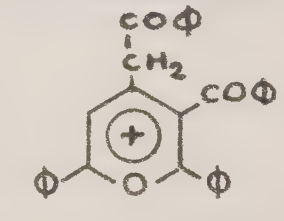
SELS DE PYRYLIUM	Formule brute	F° C (Kofler) Solvant	ANALYSES % Calc./Trvé. C	H	Cl	U.V. CH_3CN λ_{max} nm
	$C_{27}H_{23}O_6Cl$	198 décomp. = 190 CH_3COOH	67,70 67,90	4,84 4,96	7,40 7,42	240 277 310 (épaulement) 390
	$C_{21}H_{19}O_6Cl$	204 décomp. = 200 CH_3COOH	62,60 62,82	4,75 5,11	8,80 9,02	236 277 393
	$C_{26}H_{21}O_6Cl$	185 CH_3COOH	67,16 67,12	4,56 4,82	7,63 7,48	
	$C_{32}H_{23}O_7Cl$	210 CH_3COOH + NO_2CH_3	69,25 68,76	4,18 3,96	6,39 6,82	250 - 270 438

TABLEAU 21

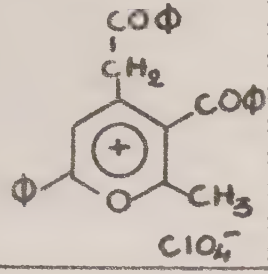
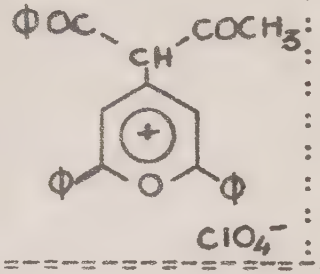
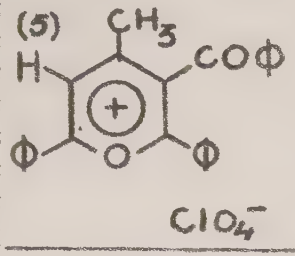
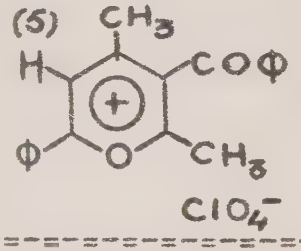
SELS DE PYRYLIUM	Formule brute	F° C (Kofler) Solvant	ANALYSES % Calc./Trvé. C	H	Cl	U.V. CH_3CN λ_{max} nm
	$C_{27}H_{21}O_7Cl$	245	65,79	4,29	7,19	250
		CH_3COOH	65,63	4,27	7,40	355
						435
	$C_{27}H_{21}O_7Cl$	220	65,79	4,29	7,19	240
		CH_3COOH	65,93	4,19	7,28	278
						400

TABLEAU 22

SELS DE PYRYLIUM	Formule brute	F° C (Kofler) Solvant	ANALYSES % Calc./Trvé. C	H	Cl	I.R. pastille KBr cm^{-1}	PARAMETRES RMN CF_3COOH $\delta 10^6 (\pm 0,05)$ δCH_3	$\delta CH(5)$
	$C_{25}H_{19}O_6Cl$	240	66,59	4,25	7,87	1620	2,80	8,55
		CH_3COOH	66,45	4,51	7,57	1680		
	$C_{20}H_{17}O_6Cl$	210	61,80	4,42	9,12	1620	2,72	8,50
		CH_3COOH	62,32	4,80	9,07	1675	2,94	

laisse reposer 1/2 heure et on précipite les produits phosphorés par de l'éther anhydre. Après essorage, le filtrat est évaporé et repris par le minimum de tétrachlorure de carbone à froid.

On chromatographie sur Alumine neutre Prolabo 18-23 (50 g)

Eluant : benzène

Après évaporation de la phase benzénique, on obtient les cétones alléniques avec des rendements de l'ordre de 25%.

		Bandes caractéristiques infrarouges cm^{-1}		Paramètres RMN $\delta.10^6$ ($\pm$0,05)		
		CCl_4 ν(C=C=C)	CCl_4 ν (C=O)	CCl_4 δ(CH)	δ(CH) (aromat.)	$\delta(CH_3)$
34a	R = CH_3 R_2 = Ø	1930	1690	6,10(s)	7,30	2,25(s)
34b	R = Ø R_2 = Ø	1930	1660	6,65(s)	7,24	-

B) au reflux du xylène - Formation de méthylènepyrannes

- diméthyl-2,6 benzhydrylidène-4 pyranne 17a
- diphényl-2,6 benzhydrylidène-4 pyranne 17b

0,02 mole de diphénylcétène et 0,04 mole de P-ylure sont chauffées au reflux dans 50cm^3 de xylène pendant 3 à 4 heures. Après refroidissement, la solution xylénique est concentrée à 20 cm^3 et chromatographiée sur alumine neutre Prolabo 18-23 (200 g).

Elution : benzène

Après évaporation de la phase benzénique, le résidu est repris par le minimum d'alcool éthylique au reflux.

Les rendements en produits cristallisés sont de l'ordre de 5%.

Les méthylènepyrannes sont identifiés :

a) par oxydation permanganique
On obtient la pyrone correspondante (diphényl ou diméthyl-2,6 pyrone 4) et la diphénylcétone

b) par RMN (voir tableau 14)

Les points de fusion trouvés sont en accord avec ceux donnés dans la littérature (tableau 10).

VIII. REACTION ENTRE $Ø_3P=CH-COR$ ET LES CETONES ALLENIQUES 34a ET 34b

0,003 mole de cétone allénique et 0,003 mole de P-ylure (34a + $Ø_3P=CH-COØ$ ou 34b + $Ø_3P=CH-COCH_3$) sont chauffées au reflux dans 50 cm^3 de xylène pendant 3 heures. Après refroidissement, la solution xylénique est évaporée et concentrée à 20 cm^3, puis chromatographiée sur Alumine neutre Prolabo 18-23 (50 g).

Eluant : benzène

Après évaporation de la phase benzénique, le produit est cristallisé dans l'alcool éthylique 95°.

On obtient avec un rendement de l'ordre de 10% le méthyl-2, phényl-6 benzhydrylidène-4 pyranne 37.

Le produit est identifié

a) par oxydation permanganique
On obtient la méthyl-2, phényl-6 pyrone-4 et la diphénylcétone

b) par RMN (tableau 14).

CONCLUSION

Au cours de la présente étude du comportement des esters β-cétoniques R'-COCHR"-COOEt, diversement substitués, vis à vis des P-ylures de la forme $Ø_3P=CH-COR$, nous avons obtenu un grand nombre de composés pyranniques nouveaux dont certains sont d' accès difficile par d'autres voies.

Nous avons examiné systématiquement et expliqué l'effet des substituants (R' et R" de l'ester et R des P-ylures) sur le déroulement de la réaction qui conduit soit aux pyrones, soit aux méthylènepyrannes, soit au mélange des deux. Au niveau des méthylènepyrannes, nous avons montré l'influence des substituants sur la formation des différents isomères possibles.

Nous avons pu, d'autre part, préciser le mécanisme de cette réaction complexe et avons synthétisé certains intermédiaires présumés.

Nous avons montré en outre que les esters du type $R_1\ R_2$ - CH-COOEt dont l'hydrogène en α est activé par des groupements autres que le carbonyle réagissent également avec les P-ylures. Mais dans ce cas, la réaction est univoque, elle ne conduit qu'aux méthylènepyrannes.

Enfin, nous nous sommes intéressés au comportement chimique et aux propriétés spectrales des pyrones et méthylènepyrannes isolés et avons étudié certains de leurs dérivés, résultant du remplacement de l'oxygène de l'hétérocycle par l'azote.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. STRZELECKA, Ann.Chim.Fr., 1966 (14), 1, 201.

(2) a) H. STRZELECKA, M. SIMALTY-SIEMIATYCKI et Ch. PREVOST, C.R.Acad.Sci., 1962, 254, 696;
b) H. STRZELECKA, C.R.Acad.Sci., 1962, 255, 731;
c) H. STRZELECKA, M. SIMALTY-SIEMIATYCKI et Ch. PREVOST, C.R.Acad.Sci., 1963, 257, 926.

(3) H. STRZELECKA et M. SIMALTY-SIEMIATYCKI, C.R.Acad.Sci., 1965, 260, 3989.

(4) H. STRZELECKA, M. DUPRE et M. SIMALTY, Tetrahedron Letters, 1971, 617.

(5) M. DUPRE et H. STRZELECKA, C.R.Acad.Sci., 1972, 274, 1091.

(6) a) D.J. LODER, Brevet USA 175.811;
b) B.H. BACK, A.H. SCHON, Canad.J.Chem., 1960, 38, 1271.

(7) E. ZIEGLER et H. JUNEK, Monatsh.Chem., 1956, 87, 212.

(8) B. HOLMQUIST et T. BRUICE, J.amer.chem.Soc., 1969, 91, 2993.

(9) D.S. CAMPBELL et C.W. LAWRIE, Chem.Comm., 1971, 355.

(10) G. WITTIG et A. HAAG, Chem.Ber., 1963, 96, 1535.

(11) Z. HAMLET et W.D. BARKER, Synthesis, 1970, 543.

(12) P. CRABBE, E. DIAZ, J. HARO, G. PEREZ, D. SALGADO et E. SANTOS, Tetrahedron Letters, 1970, 5069.

(13) M. VON STRANDTMANN, M.P. COHEN, C. PUCHALSKI et J. SHAVEL, J.org.Chem., 1968, 33, 4306.

(14) a) S. TRIPPET et D.W. WALKER, J.chem.Soc., 1959, 3874;
b) S.T. GOUGH et S. TRIPPET, J.chem.Soc., 1962, 2333;
c) G. MARKL, Chem.Ber., 1951, 94, 3005;
d) P.A. CHOPARD, R.J.G. SEARLE et F.H. DEVITT, J.org.Chem., 1965, 30, 1015;
e) H.J. BESTMANN, Angew.Chem., 1965, 609, 651, 850.

(15) a) S. RUHEMANN, J.chem.Soc., 1908, 93, 431;
b) M. SIMALTY et H. CHAHINE, C.R.Acad.Sci., 1968, 266, 1098;
c) ibid., Bull.Soc.chim.Fr., 1968, 4938;
d) M.H. MEBAZAA et M. SIMALTY, Bull.Soc.chim.Fr., 1972, 3532;
e) L.I. VERECHAGIN, R.L. BOLCHEDVORSKAIA et L.L. OKHAPKINA, Zh.Org.Khim., 1970, 6, 32;
f) H. SCHIEFER et D. HENSEKE, Angew.Chem., 1965, 77, 547.

(16) G. BUONO, G. PEIFFER et A. GUILLEMONAT, C.R.Acad.Sci., 1970, 271, 937.

(17) E.M. KAISER, S.D. WORK, J.F. WOLFE et C.R. HAUSER, J.org.Chem., 1967, 32, 1483.

(18) a) M. DUPRE, M.L. FILLEUX-BLANCHARD, M. SIMALTY et H. STRZELECKA, C.R.Acad.Sci., 1969, 268, 1611;
b) J. JONAS, W. DERBYSHIRE et H.S. GUTOWSKY, J.Phys.Chem., 1965, 69, 1.

(19) Infrared Absorption Spectroscopy, KOJI NAKANISHI, Holden-Day Inc. and Nankodo Company Limited, 1962, p. 204

(20) H.W. WHITLOCK et N.A. CARLSON, Tetrahedron, 1964, 20, 2101.

(21) Modern Synthetic Reactions, H.O. HOUSE, W.A. Benjamin Inc., 1972, 2° édition, p. 511

(22) J. ANDRIEUX, B. BODO, H. CUNHA et D. MOLHO, C.R.Acad.Sci., 1971, 272, 2181.

(23) H. ADKINS, W. KUTZ et D.D. COFFMAN, J.amer.chem.Soc., 1930, 52, 3212.

(24) N.L. DRAKE, L. SMITH et J.W. WILLIAMS, Organic Syntheses, Vol. III, p. 390.

(25) R.L. SHRINER, A.G. SCHMIDT et L.J. ROLL, Organic Syntheses, Vol. II, p. 266.

(26) P.E. WRIGHT et W.E. Mc EWEN, J.amer.chem.Soc., 1954, 76, 4540.

(27) HOPE et PERKIN, J.chem.Soc., 1908, 95, 2045.

(28) N.L. DRAKE et J. WILLIAMS, Organic Syntheses, Vol. III, p. 356.

(29) G.V. KONDRAT' EVA, V.I. GUNAR, L.F. OVECHKINA, S.T. ZAW' YOLOV et A.I. KROTOV, Izv.Akad.Nauk.SSSR Ser.Khim., 1967, 633.

(30) L.L. WOODS et P.A. DIX, J.org.Chem., 1959, 24, 1126.

(31) J.A. VAN ALLAN, G.A. REYNOLDS et D.P. MAIER, J.org.Chem., 1968, 33, 4418.

(32) F. EIDEN et M. PEGLOW, Arch.Pharm., 1970, 303, 61.

(33) A. SCHONBERG, M. ELKASCHEF, M. MOSSEIR et M. SIDKY, J.amer.chem.Soc., 1958, 80, 6312.

(34) L.L. WOODS, J.org.Chem., 1957, 22, 341.